

A10

1/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010937105 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1996-434055/199643  
XRPX Acc No: N96-365665

**Electrical conductor with superconducting cores - each of which is enclosed by electrically conductive sheath encased by casing which contains metal oxide with specific electrical resistance greater than that of sheath**

Patent Assignee: UNIV GENEVE DEPT PHYSIQUE MATIERE CONDEN (UYGE-N); UNIV GENEVE (UYGE-N)

Inventor: FLUEKIGER R L J; GOLDACKER W; FLUEKIGER R L

Number of Countries: 020 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9628853	A1	19960919	WO 96CH101	A	19960315	199643 B
EP 815599	A1	19980107	EP 96905658	A	19960315	199806
			WO 96CH101	A	19960315	
JP 11501765	W	19990209	JP 96527150	A	19960315	199916
			WO 96CH101	A	19960315	
EP 815599	B1	19990922	EP 96905658	A	19960315	199943
			WO 96CH101	A	19960315	
DE 59603164	G	19991028	DE 503164	A	19960315	199951
			EP 96905658	A	19960315	
			WO 96CH101	A	19960315	

Priority Applications (No Type Date): CH 95736 A 19950315

Cited Patents: 00 35877900; 00 41252700; 8906053

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9628853 A1 G 39 H01L-039/14

Designated States (National): DE GB JP US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP 815599 A1 G H01L-039/14 Based on patent WO 9628853

Designated States (Regional): CH DE FI FR GB IT LI

JP 11501765 W 31 H01B-012/10 Based on patent WO 9628853

EP 815599 B1 G H01L-039/14 Based on patent WO 9628853

Designated States (Regional): CH DE FI FR GB IT LI

DE 59603164 G H01L-039/14 Based on patent EP 815599

Based on patent WO 9628853

Abstract (Basic): WO 9628853 A

The electrical conductor contains two superconducting cores (3), each of which is enclosed by an electrically conductive sheath (4). Each sheath is encased by a casing (5) which contains a metal oxide, whose specific electrical resistance is greater than that of the sheath.

In one embodiment each core has a metal oxide phase and each sheath contains silver. The cores contain oxides of for example bismuth, strontium, calcium and copper or oxides of barium, strontium and copper or oxides of mercury, barium and copper.

ADVANTAGE - Greater electrical transverse resistance exists between different cores.

Dwg.1/5

Title Terms: ELECTRIC; CONDUCTOR; SUPERCONDUCTING; CORE; ENCLOSE; ELECTRIC; CONDUCTING; SHEATH; ENCASED; CASING; CONTAIN; METAL; OXIDE; SPECIFIC; ELECTRIC; RESISTANCE; GREATER; SHEATH

Derwent Class: X12

International Patent Class (Main): H01B-012/10; H01L-039/14

International Patent Class (Additional): C01G-001/00; C01G-029/00;

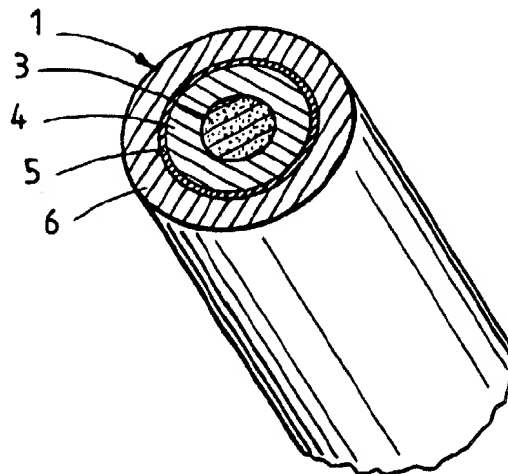
H01B-013/00

File Segment: EPI

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p><b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:</b> <b>H01L 39/14</b></p>	<b>A1</b>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 96/28853</b></p> <p><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 19. September 1996 (19.09.96)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/CH96/00101</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. März 1996 (15.03.96)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> 736/95-3                      15. März 1995 (15.03.95)                      CH</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> UNIVERSITE DE GENEVE, représentée par son DEPARTEMENT DE PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE [CH/CH]; 24, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4 (CH).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FLÜKIGER, René, L., J. [CH/CH]; 42, chemin de la Plamatte, CH-1228 Plan-les-Ouates (CH). GOLDACKER, Wilfried [DE/DE]; Trübnerstrasse 18, D-69121 Heidelberg (DE).</p> <p><b>(74) Anwalt:</b> PATENTANWALTSBÜRO EDER AG; Lindenhofstrasse 40, CH-4052 Basel (CH).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> DE, GB, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/CH96/00101</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. März 1996 (15.03.96)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> 736/95-3                      15. März 1995 (15.03.95)                      CH</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> UNIVERSITE DE GENEVE, représentée par son DEPARTEMENT DE PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE [CH/CH]; 24, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4 (CH).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FLÜKIGER, René, L., J. [CH/CH]; 42, chemin de la Plamatte, CH-1228 Plan-les-Ouates (CH). GOLDACKER, Wilfried [DE/DE]; Trübnerstrasse 18, D-69121 Heidelberg (DE).</p> <p><b>(74) Anwalt:</b> PATENTANWALTSBÜRO EDER AG; Lindenhofstrasse 40, CH-4052 Basel (CH).</p>	<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> DE, GB, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/CH96/00101</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. März 1996 (15.03.96)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> 736/95-3                      15. März 1995 (15.03.95)                      CH</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> UNIVERSITE DE GENEVE, représentée par son DEPARTEMENT DE PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE [CH/CH]; 24, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4 (CH).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FLÜKIGER, René, L., J. [CH/CH]; 42, chemin de la Plamatte, CH-1228 Plan-les-Ouates (CH). GOLDACKER, Wilfried [DE/DE]; Trübnerstrasse 18, D-69121 Heidelberg (DE).</p> <p><b>(74) Anwalt:</b> PATENTANWALTSBÜRO EDER AG; Lindenhofstrasse 40, CH-4052 Basel (CH).</p>	<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> DE, GB, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p><b>(54) Title:</b> ELECTRICAL CONDUCTOR WITH SUPERCONDUCTING CORES, AND METHOD OF MANUFACTURING SUCH A CONDUCTOR</p> <p><b>(54) Bezeichnung:</b> ELEKTRISCHER LEITER MIT SUPRALEITENDEN KERNEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SOLCHEN LEITERS</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>To manufacture the electrical conductor (21) proposed, workpieces are formed each of which has a core (3) surrounded by an electrically conducting sheath (4) which is in turn surrounded by a casing (5), at least most of which consists of at least one oxidizable metal and which is ductile. The workpieces are gathered into a bundle and together lengthened by plastic deformation and subjected to at least one heat treatment in an oxygen-containing environment. During the heat treatment(s), the cores (3) are converted into a superconducting state and at least the greater part of the metal(s) in the casings (5) is oxidized so that the casings (5) become electrically insulating. When a coil is made from the conductor (21) and alternating current passed through the coil, the insulating casings (5) inhibit the formation of eddy currents.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Zur Herstellung des elektrischen Leiters (21) werden Werkstücke gebildet, von denen jedes einen Kern (3), einen diesen umschliessenden, elektrisch leitenden Mantel (4) und eine diesen umhüllende Hülle (5) aufweist, die mindestens zum grössten Teil aus mindestens einem oxidierbaren Metall besteht und duktil ist. Die Werkstücke werden zu einem Bündel verbunden und gemeinsam durch plastisches Verformen verlängert und mindestens einer Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen. Bei der Wärmebehandlung bzw. den Wärmebehandlungen werden die Kerne (3) in eine supraleitende Phase umgewandelt und das bzw. jedes in den Hüllen (5) vorhandene Metall mindestens zum grössten Teil oxidiert, so dass die Hüllen (5) elektrisch isolierend werden. Wenn aus dem Leiter (21) eine Wicklung gebildet und Wechselstrom durch diese geleitet wird, wirken die isolierenden Hüllen (5) der Bildung von Wirbelströmen entgegen.</p>				



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

5     Elektrischer Leiter mit supraleitenden Kernen und Verfahren zur  
Herstellung eines solchen Leiters

---

10    Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft einen elektrischen Leiter mit  
mindestens zwei supraleitenden Kernen und ein Verfahren zur  
Herstellung eines elektrischen Leiters mit mindestens zwei  
15    supraleitenden Kernen.

Die Kerne werden häufig auch als Filamente bezeichnet. Ein  
Leiter mit mehreren Kernen bzw. Filamenten wird häufig als  
Vielkern- bzw. Multifilament-Leiter bezeichnet.

20    Die Kerne bzw. Filamente bestehen vorzugsweise aus  
Metalloxiden bzw. Keramik. Jeder Kern kann zum Beispiel Oxide  
von Wismuth, Strontium, Calcium und Kupfer aufweisen, die beim  
fertigen Leiter mindestens zum grössten Teil aus einer  
25    supraleitenden, texturierten Phase bestehen. Diese kann  
näherungsweise durch die Formel  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  dargestellt  
werden und wird häufig kurz mit Bi(2223) bezeichnet, wobei die  
in der Klammer enthaltenen Zahlen die Anzahl Atome der vier  
Elemente Bi, Sr, supraleitende Phase bildende Verbindung zur  
30    thermodynamischen Stabilisierung noch einen gewissen Anteil  
Blei, was zum Beispiel durch die Formel  
 $\text{Bi}_{1,72}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{1,83}\text{Ca}_{1,97}\text{Cu}_{3,13}\text{O}_{10-x}$  ausgedrückt, aber durch  
dieselbe Bezeichnung Bi(2223) bezeichnet wird. Weiter kann die  
als supraleitende Phase dienende Verbindung zur Erhöhung der  
35    kritischen Stromdichte noch einen gewissen Anteil von  
mindestens einem anderen Oxid

- wie zum Beispiel von Magnesiumoxid und/oder Titanoxid -  
enthalten, wird aber durch dieselbe Abkürzung Bi(2223)  
bezeichnet. Die S<sub>Ca</sub> und Cu angeben. Im allgemeinen enthält die  
die Sprungtemperatur der supraleitenden Phase Bi(2223) kann  
5 zwischen 110 K und 115 K liegen.

Es gibt auch noch eine andere supraleitende, kristalline  
Phase, welche Oxide von Wismuth, Blei, Strontium, Calcium,  
Kupfer und eventuell Blei aufweist, bzw. aus solchen Oxiden  
10 gebildet ist. Diese Phase kann durch die Formel  
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8-x}$  dargestellt werden und wird im folgenden kurz  
mit Bi(2212) bezeichnet. Die Sprungtemperatur der Phase  
Bi(2212) kann je nach Herstellungsbedingungen zwischen 60 K  
und einem maximalen Wert von 94 K liegen. Die Phase Bi(2223)  
15 hat also eine höhere Sprungtemperatur als die Phase Bi(2212)  
und kann zudem bei 77 K, der Temperatur des flüssigen  
Stickstoffs, supraleitende Ströme bis zu wesentlich stärkeren  
Magnetfeldern tragen als die Phase Bi(2212). Die Phase  
Bi(2223) ist daher für viele Verwendungen günstiger.

20 Des weiteren gibt es noch eine supraleitende, kristalline  
Phase, welche Oxide von Thallium, Strontium, Calcium, Kupfer  
und eventuell Blei und/oder Wismuth aufweist, bzw. aus solchen  
gebildet ist. Diese Phase kann durch die Formel  $\text{Tl}_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$   
25 dargestellt werden, und wird im folgenden kurz mit Tl(1223)  
bezeichnet. Die Sprungtemperatur der Phase Tl(1223) liegt  
zwischen 120 K und 125 K. Diese Sprungtemperatur ist noch  
höher als diejenige von Bi(2223) und wäre also sehr günstig.  
Die Phase Tl(1223) hat jedoch den Nachteil, dass sie nach dem  
30 gegenwärtigen Wissensstand nur wenig texturiert werden kann.

Ferner können die Kerne Oxide von Yttrium, (Calcium,) Barium und Kupfer mit den ungefähren Formeln  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  oder  
 $\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  aufweisen, wobei x 6 bis 7 beträgt. Diese  
35 beiden supraleitenden Phasen werden üblicherweise kurz mit  
Y(123) bzw. Y(124) bezeichnet.

Zudem können die Kerne Oxide von Quecksilber, Barium und Kupfer aufweisen.

5     Stand der Technik

Bei einem bekannten Verfahren für die Herstellung eines elektrischen Leiters mit mehreren supraleitenden, aus Oxiden bestehenden Kernen bzw. Filamenten bildet man zuerst einen aus Silber bestehenden Zylinder mit einer Anzahl zur Achse parallelen Löcher und füllt ein teilchenförmiges, zur Bildung der Kerne dienendes Material in diese ein (vgl. z. B. die DE-A 44 21 163). Bei einem andern bekannten Verfahren füllt man ein Kernbildungsmaterial in aus Silber bestehende Rohre ein und fasst mehrere solcher Rohre zu einem Bündel zusammen (vgl. z.B. die Publikation "Dependence of critical current density on filament diameter in round multifilament Ag-sheathed  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  wires processed in  $\text{O}_2$ ", L. R. Motowidlo, G. Galinski, G. Ozeryansky W. Zhang E. E. Hellstrom; Appl. Phys. Lett. 65, 21. November 1994, 2731 - 2733, American Institute of Physics).

Der gefüllte Löcher aufweisende Zylinder bzw. das Bündel gefüllter Rohre bildet dann einen stabförmigen Leiter und wird in mehreren Schritten durch plastische Verformungen verlängert und zu einem band- oder drahtförmigen Leiter umgeformt. Der Leiter wird im Verlauf der Herstellung mindestens einer Wärmebehandlung, nämlich einer Reaktionsglühung unterzogen, um das Kernbildungsmaterial in eine supraleitende, kristalline Phase umzuwandeln. Wenn der Leiter aus einem Silberzylinder mit mehreren Löchern gebildet wurde, besitzt der fertige Leiter eine zusammenhängende Silber-Matrix, in welche die supraleitenden Kerne eingebettet sind. Wenn der Leiter aus einem Bündel von gefüllten Rohren hergestellt wird, bildet jedes am Anfang des Herstellungsverfahrens mit Kernbildungsmaterial gefüllte Rohr einen Mantel, der einen Kern des

fertigen Leiters im Querschnitt umhüllt. Die verschiedenen, je aus einem Rohr entstandenen Mäntel liegen dann beim fertigen Leiter fest aneinander an, so dass sie zusammen quasi ebenfalls eine mehr oder weniger zusammenhängende Matrix bilden.

Die Matrix bzw. die Mäntel aus Silber können bei der Verwendung eines Leiters Unterbrüche zwischen den supraleitenden Kristalliten der einzelnen Kerne elektrisch leitend überbrücken. Die hohe, elektrische Leitfähigkeit des Silbers ergibt jedoch nicht nur in der Längsrichtung der Kerne einen niedrigen, elektrischen Längswiderstand, sondern auch einen niedrigen, elektrischen Querwiderstand zwischen den verschiedenen Kernen. Bei der Verwendung eines derartigen, bekannten Leiters zum Leiten eines Wechselstroms können daher innerhalb des Leiters Wirbelströme mit Strom-Wirbeln entstehen, bei denen Strom in einander entgegengesetzte Richtungen durch Abschnitte verschiedener supraleitender Kerne strömt. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn der Leiter eine Wicklung eines Transformators oder eine sonstige Wicklung bildet. Die Wirbelströme verursachen dann grosse Verluste von elektrischer Energie.

Ferner sind aus EP-A 0 412 527 Leiter mit einem supraleitenden Kern und einem diesen umschliessenden, gut elektrisch leitenden Mantel aus Silber oder Kupfer bekannt, wobei mindestens ein Abschnitt des Mantels ein zusätzliches Metall - beispielsweise Zink, Palladium oder Nickel - enthält, so dass dieser Abschnitt eine kleinere Wärmeleitfähigkeit oder kleinere elektrische Leitfähigkeit hat als Silber bzw. Kupfer. Für die Herstellung einer derartigen Leiters wird eine dünne Schicht des zusätzlichen Metalls auf den Silber- bzw. Kupfermantel aufgebracht. Anschliessend wird der Leiter in einer Argon-Umgebung erhitzt, so dass das zusätzliche Metall in den Mantel hineindiffundiert und in diesem verteilt sowie gelöst wird.

Das Hineindiffundieren eines der genannten zusätzlichen Metalle in den aus Silber oder Kupfer bestehenden Mantel ergibt jedoch nur eine relativ kleine Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstandes. Zudem kann beim Hineindiffundieren des zusätzlichen Metalls in den Mantel zusätzliches Metall in den supraleitenden Kern eindringen und dessen Supraleitfähigkeit beeinträchtigen.

Gemäss der EP-A 0 412 527 wird das zusätzliche Metall erst dann in den aus Silber oder Kupfer bestehenden Mantel eingebracht, wenn die Umformvorgänge, thermischen Behandlungen und chemischen Reaktionen beendet sind, durch welche der Kern sowie der Mantel die vorgesehenen Querschnittsformen sowie Querschnittsabmessungen erhalten und der Kern supraleitend gemacht wird. Dies ist mindestens in den meisten Fällen praktisch auch gar nicht anders möglich. Wenn man nämlich einen Leiter erst nach dem Hineindiffundieren eines zusätzlichen Metalls in den Mantel in Sauerstoff-Umgebung glühen würde, um den Kern supraleitend zu machen, würde das im Mantel gelöste und verteilte, zusätzliche Metall oxidieren und Inseln bilden. Dies hätte wiederum zur Folge, dass die ohnehin nur geringe Vergrösserung des elektrischen Widerstands zum grössten Teil wieder rückgängig gemacht würde. Zudem würde die Duktilität und damit die Verformbarkeit des Mantels verschlechtert. Mit dem aus der EP-A 0 412 527 bekannten Verfahren kann man daher praktisch nur Drähte oder Bänder herstellen, die mindestens etwa 0,3 mm dick sind. Für viele Zwecke sind jedoch Leiter mit mehreren Kernen erwünscht, die weniger als 0,1 mm und noch besser weniger als 0,03 mm dick sind.

#### Abriss der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Leiter und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen zu schaffen, die bzw. das Nachteile der bekannten Leiter und Herstellungs-



verfahren vermeidet, wobei insbesondere ein Leiter geschaffen bzw. durch das Verfahren herstellbar sein soll, bei welchem zwischen den verschiedenen Kernen ein grosser elektrischer Querwiderstand vorhanden ist, Unterbrüche eines einzelnen  
5 Kernes aber trotzdem gut elektrisch leitend überbrückt werden.

Diese Aufgabe wird gemäss der Erfindung durch einen Leiter gemäss dem Anspruch 1 und durch ein Verfahren gemäss dem  
10 Anspruch 15 gelöst.

Vorteilhafte Weiterbildungen des Leiters und des Verfahrens gehen aus den abhängigen Ansprüchen hervor.

Jeder längliche, supraleitende Kern des erfindungsgemässen  
15 Leiters bzw. des durch das erfindungsgemässe Verfahren hergestellten Leiters ist von einem elektrisch leitenden Mantel umschlossen, der von einer mindestens ein Metalloxid aufweisenden Hülle umhüllt ist, deren spezifischer elektrischer Widerstand grösser ist als derjenige des Mantels.

20 Die Hüllen bestehen zweckmässigerweise mindestens zum grössten Teil, vorzugsweise mindestens annähernd vollständig und zum Beispiel vollständig sowie ausschliesslich aus einem Metalloxid oder aus mehreren Metalloxiden. Zudem besitzen  
25 die Hüllen vorzugsweise durchgehende Poren und/oder sind sonst derart ausgebildet, dass sie bei noch näher beschriebenen Vorgängen der Herstellung des Leiters und beispielsweise auch beim fertigen Leiter gasdurchlässig und insbesondere sauerstoffdurchlässig sind. Wie es ebenfalls noch  
30 näher angegeben wird, sind die Hüllen unter anderem wegen der gewünschten Sauerstoffdurchlässigkeit vorzugsweise relativ dünn bemessen.

Die Hüllen sind im Idealfall vollkommen elektrisch  
35 isolierend. Wenn die Hüllen dünn und porös ausgebildet werden, kann dies eventuell die elektrische Isolationswirkung der

Hüllen beeinträchtigen, auch wenn diese vollständig aus einem Metalloxid oder aus mehreren Metalloxiden bestehen. Der spezifische elektrische Widerstand der Hüllen ist jedoch vorzugsweise mindestens 10-mal, besser mindestens 100-mal und zum Beispiel mindestens 1000-mal grösser als derjenige der von den Hüllen umhüllten Mäntel. Ferner ist der elektrische Widerstand jeder Hülle in einer quer und ungefähr rechtwinklig zu ihrer Längsrichtung und der Längsrichtung des von ihr umschlossenen Kerns sowie Mantels verlaufenden Richtung zweckmässigerweise mindestens 10-mal, vorzugsweise mindestens 100-mal und noch besser mindestens 1000-mal grösser als der in der gleichen Richtung gemessene Widerstand des von der betreffenden Hülle umschlossenen Mantels.

Die elektrisch leitenden Mäntel überbrücken allfällige Unterbrüche der von ihnen umhüllten Kerne elektrisch leitend mit kleinem Längswiderstand, während die verschiedenen Kerne durch die elektrisch isolierenden Hüllen gegeneinander mehr oder weniger vollkommen isoliert werden. Wenn aus dem Leiter eine Wicklung für einen Transformator oder eine sonstige Wicklung gebildet und Wechselstrom durch diese hindurch geleitet wird, können daher keine oder höchstens schwache durch mehrere verschiedene Kerne verlaufende Strom-Wirbel bzw. Strom-Schleifen entstehen. Dementsprechend können Verluste von elektrischer Energie infolge von Wirbelströmen stark reduziert oder sogar nahezu vollständig vermieden werden.

Die Kerne bestehen vorzugsweise aus Metalloxiden bzw. Keramik und weisen zum Beispiel die supraleitende Phase Bi(2223) oder eine der anderen, weiter vorne angegebenen, supraleitenden Phasen auf.

Die Kerne werden beim Herstellen eines Leiters vorzugsweise aus einer Mischung von Metallverbindungen, insbesondere Metalloxiden gebildet, wobei die Mischung eventuell ursprünglich auch noch mindestens ein Carbonat enthalten kann, dass

dann in ein Oxid umgewandelt wird. Die Mischung wird bei mindestens einer Wärmebehandlung durch eine Reaktion zu einem möglichst grossen Teil in eine gewünschte, supraleitende Phase umgewandelt. Für die Herstellung eines Leiters kann man zum  
5 Beispiel zuerst ein teilchenförmiges, elektrisch noch nicht-leitendes Gemisch von Metalloxiden und eventuell mindestens einem Carbonat herstellen und dieses als Kernbildungs-  
material dienende Gemisch in zur Bildung von Mänteln des Leiters dienende Rohre einfüllen. Die Umwandlung des  
10 Oxidgemisches in die gewünschte supraleitende Metalloxid-Phase kann dann später bei mindestens einer Wärmebehandlung und normalerweise bei mehreren solchen erfolgen. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, das Kernbildungsmaterial schon vor dem Umschliessen mit Mänteln durch mindestens eine Wärmebehandlung  
15 mindestens zum Teil in eine supraleitende Metalloxid-Phase umzuwandeln.

Gemäss der Erfindung bildet man bei der Herstellung des Leiters für jedem Kern von diesem ein Werkstück, das einen im  
20 Querschnitt von einem Mantel umschlossenen, zum Beispiel aus teilchenförmigem Kernbildungsmaterial bestehenden Kern und eine diese im Querschnitt umschliessende Hülle aufweist. Gemäss der Erfindung werden die Werkstücke dann gemeinsam verformt und mindestens einer Wärmebehandlung unterzogen.  
25 Dabei werden die Materialien der Werkstücke mindestens zum Teil auch chemisch verändert. Die Kerne, Mäntel und Hüllen werden daher in ihrem Ausgangs-Zustand, den sie aufweisen, bevor die Werkstücke gemeinsam umgeformt und gemeinsam  
mindestens einer Wärmebehandlung unterzogen werden, im  
30 folgenden auch als Ausgangs-Kerne bzw. Ausgangs-Mäntel bzw. als Ausgangs-Hüllen bezeichnet.

Die Ausgangs-Hüllen der Werkstücke werden bei der Herstellung der letzteren zum Beispiel noch mit einem äusseren  
35 Mantel umschlossen. Ferner werden die zur Bildung eines Leiters dienenden Werkstücke vor dem gemeinsamen Verformen der

Werkstücke vorzugsweise mit einem sie im Querschnitt umschliessenden Bündel-Mantel bzw. Rohr zu einem Bündel verbunden. Die allenfalls vorhandenen, äusseren Mäntel der Werkstücke und der allenfalls vorhandene Bündel-Mantel werden,  
5 bevor die Werkstücke gemeinsam verformt und gemeinsam mindestens einer Wärmebehandlung unterzogen werden, auch als äussere Ausgangs-Mäntel bzw. Ausgangs-Bündel-Mantel bezeichnet.

10 Wenn zwei oder mehr Werkstücke zum gemeinsamen Verformen miteinander verbunden werden, bilden sie zusammen einen Leiter. Dieser wird in seinem vor dem gemeinsamen Verformen der Werkstücke und vor der gemeinsamen Wärmebehandlung vorliegenden Zustand auch als Ausgangs-Leiter bezeichnet.

15 Jeder zum Beispiel durch ein Rohr gebildete Ausgangs-Mantel besteht vorzugsweise mindestens zum grössten Teil aus einem metallischen Silber aufweisenden Material. Jeder Ausgangs-Mantel kann zum Beispiel aus reinem Silber oder aus  
20 einer Silber-Legierung oder aus einem Silber-Komposit bestehen. Eventuell kann der Ausgangs-Mantel auch zwei oder mehr elektrisch leitende Schichten aus verschiedenen, silberhaltigen Materialien aufweisen, wobei zum Beispiel eine aus reinem Silber und mindestens eine aus einer Silber-Legierung  
25 und/oder mindestens eine aus einem Silber-Komposit bestehende Schicht vorhanden sein kann. Jeder Ausgangs-Mantel kann ferner zwei oder mehr Schichten besitzen, die aus verschiedenen Silber-Legierungen oder aus mindestens einer Silber-Legierung bzw. mindestens einem Silber-Komposit oder aus verschiedenen  
30 Silber-Kompositen bestehen.

Eine allenfalls den Ausgangs-Mantel oder mindestens eine Schicht des Ausgangs-Mantels bildende Legierung kann zusätzlich zu Silber zum Beispiel noch mindestens eines der  
35 Metalle Gold, Kupfer, Magnesium, Titan oder Aluminium enthalten. Zur Klarstellung sei angemerkt, dass der Begriff

"Legierung" hier auch ein eutektisches Gemisch oder eine intermetallische Verbindung umfassen soll. Falls die Silber-Legierung Gold aufweist, bleibt diese bei der bzw. jeder Wärmebehandlung in metallischem Zustand, so dass also auch jeder einen einzelnen Kern des fertigen Mantels umschliessende Mantel mindestens zum Teil aus einer Silber-Gold-Legierung besteht. Wenn die Ausgangs-Mäntel hingegen zusätzlich zu Silber als Legierungskomponente noch mindestens eines der Metalle Kupfer, Magnesium, Titan, Aluminium aufweisen, wird dieses Metall bzw. jedes dieser Metalle bei der Wärmebehandlung bzw. den Wärmebehandlungen normalerweise mindestens zum grössten Teil oxidiert. Die Mäntel des fertigen Leiters weisen dann ein Silber-Komposit mit einer aus Silber und gegebenenfalls Gold bestehenden Matrix und in dieser verteilte Metalloxid-Partikel auf.

Wie beschrieben, können eventuell bereits die Ausgangs-Mäntel mindestens zum Teil aus einem Silber-Komposit bestehen. In einem solchen Fall können die Ausgangs-Mäntel ein aus Silber oder einer Silber-Legierung bestehende Matrix aufweisen, in der feine Partikel dispergiert sind; die aus einem Oxid von mindestens einem der Metalle Kupfer, Magnesium, Titan und Aluminium bestehen.

Wenn die Mäntel des fertigen Leiters Gold und/oder ein Oxid von mindestens einem der Elemente Kupfer, Magnesium und Titan enthalten, wird dadurch der spezifische elektrische Widerstand gegenüber demjenigen von reinem Silber vergrössert. Wenn die Mäntel der fertigen Leiter Aluminiumoxid - d. h.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - enthalten, vergrössert dies den spezifischen, elektrischen Widerstand ebenfalls, gibt aber vorallem auch eine Verbesserung gewisser mechanischer Eigenschaften.

Gemäss der Erfindung wird jeder einem Kern zugeordnete und diesen im Querschnitt umschliessende, elektrisch leitende Ausgangs-Mantel bei der Herstellung des Leiters mit einer

Ausgangs-Hülle versehen, die den Ausgangs-Mantel im Querschnitt umschliesst. Die Ausgangs-Hüllen weisen gemäss der Erfindung mindestens ein oxidierbares Metall auf und bestehen vorzugsweise mindestens zum grössten Teil oder vollständig aus einem oxidierbaren, metallischen Material. Falls die Ausgangs-Hüllen ein metallisches Material mit mehreren Metallen aufweisen, können diese zusammen eine Legierung oder ein eutektisches Gemisch oder eine intermetallische Verbindung bilden.

Das die Ausgangs-Hüllen bildende, mindestens zum Teil metallische Material soll vorzugsweise duktil sein, damit die Hüllen beim Umformen des Leiters ebenfalls umgeformt werden können, ohne zu brechen. Die Hüllen sollen vorzugsweise derart duktil sein, dass ihre Querschnittsflächen - wie wie auch diejenigen der anderen Teile des Leiters - bei der Umformung den letzteren durch plastische Verformung vorzugsweise mindestens 100-mal, noch besser mindestens 1'000-mal und zum Beispiel mindestens 10'000-mal verkleinert werden können, ohne zu brechen.

Die Ausgangs-Hüllen können zum Beispiel aus mindestens einem der Metalle Kupfer, Aluminium, Nickel, Eisen, Magnesium, Titan, Zirkon, Calcium, Zinn, Niob, Vanadium, Tantal, Hafnium gebildet werden. Das bzw. jedes dieser Metalle kann dann im Verlauf von mindestens einer auch zur Umwandlung des Materials der Kerne in eine supraleitende Phase dienenden, in sauerstoffhaltiger Umgebung erfolgenden Wärmebehandlung und beispielsweise während mehrerer solcher Wärmebehandlungen oxidiert werden, so dass die Hüllen des fertigen Leiters dann ein Oxid von einem bzw. mehreren dieser Metalle aufweisen.

Es besteht jedoch die Möglichkeit, die Ausgangs-Hüllen aus einem Material zu bilden das zusätzlich zu mindestens einer metallischen Komponente bereits mindestens ein Metalloxid enthält. Die Ausgangs-Hüllen können dann zum Beispiel aus

einer metallischen Matrix bestehen, in der Partikel mindestens eines Metalloxids dispergiert sind. Die Ausgangs-Hüllen können zum Beispiel aus Kupfer oder einer Kupfer-Legierung bestehen, in der Partikel aus der Aluminiumoxid - d. h.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  
5 dispergiert sind.

Wenn man den Leiter im Verlauf des Verfahrens mindestens einer Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzieht, wird das bzw. mindestens eines und vorzugsweise  
10 jeds in den der Ausgangs-Hüllen enthaltene Metall mindestens zum Teil, vorzugsweise mindestens zum grössten Teil und zum Beispiel annähernd vollständig oder am besten vollständig oxidiert. Die dann beim fertigen Leiter mindestens zum Teil, vorzugsweise zum grössten Teil und zum Beispiel mindestens  
15 annähernd vollständig aus einem Metalloxid oder einem Metalloxidgemisch bestehenden Hüllen haben dann einen grossen spezifischen elektrischen Widerstand.

Die Hüllen werden vorzugsweise relativ dünn bemessen, so  
20 dass ihre Dicke beim fertigen Leiter zweckmässigerweise höchstens 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise höchstens 5  $\mu\text{m}$ , und zum Beispiel ungefähr 0,1  $\mu\text{m}$  bis 1  $\mu\text{m}$  beträgt. Durch diese dünne Ausbildung der Hüllen des fertigen Leiters kann erreicht werden, dass die ursprünglich dicken, im Verlauf der Umformung des Leiters  
25 dünner werdenden Hüllen mindestens nach dem letzten zum Beispiel durch Walzen erfolgenden Umformungsvorgang und vorzugsweise schon vor diesem durchgehende Poren aufweisen. Die Hüllen sind dann vorzugsweise mindestens bei der Wärmebehandlung und beispielsweise bei allen auch zur  
30 UMWandlung der Kerne dienenden Wärmebehandlungen - wie auch die mindestens zum Teil aus Silber bestehenden Mäntel - für Sauerstoff durchlässig. Die Dicke der Hüllen kann zum Beispiel aufgrund von Versuchen derart festgelegt werden, dass die Hüllen bei der Wärmebehandlung sauerstoffdurchlässig, aber  
35 nicht dünner als nötig sind und einen möglichst grossen,

elektrischen Widerstand quer zur Längsrichtung der Kerne und Hüllen ergeben.

5 Der Leiter wird bei seiner Verwendung zum Beispiel mit flüssigem Stickstoff gekühlt und hat dann eine absolute Temperatur von ungefähr 77 K. Wie schon erwähnt, weisen die  
10 Mäntel vorzugsweise Silber auf und bestehen zum Beispiel mindestens zum grössten Teil oder vollständig aus Silber. Die Wärmeleitfähigkeit von Silber beträgt bei einer absoluten Temperatur von 77 K ungefähr 5 W/cm Celsius-Grad. Die  
15 Wärmeleitzahl der Hüllen beträgt bei einer absoluten Temperatur von 77 K zweckmässigerweise mindestens 0,1 W/cm Celsius-Grad, vorzugsweise mindestens 0,5 W/cm Celsius-Grad und zum Beispiel mindestens 1 W/cm Celsius-Grad. Die Wärmeleitzahl der Hüllen ist dann  
20 also zweckmässigerweise mindestens ungefähr 2%, vorzugsweise mindestens ungefähr 10% und zum Beispiel mindestens ungefähr 25% derjenigen von Silber bei gleicher Temperatur.

20 Hier sei angemerkt, dass Metalloxide bei tiefen Temperaturen zum Teil wesentlich grössere Wärmeleitzahlen haben als bei normaler Raumtemperatur. Zum Beispiel hat Aluminiumoxid  
25 bei unterhalb etwa 80 K liegenden Temperaturen - bei denen aus Metalloxide gebildete Kerne supraleitend sind - eine relativ grosse Wärmeleitzahl, die bei gewissen Temperaturen ähnliche Wert hat wie die Wärmeleitzahl von Silber. Wenn die Hüllen  
30 also zum Beispiel mindestens zum Teil aus Aluminiumoxid bestehen, sind sie daher sowohl elektrisch isolierend als auch relativ gut wärmeleitend. Wenn die Hüllen des fertigen Leiters  
35 nebst Aluminiumoxid noch mindestens ein anderes Metalloxid - zum Beispiel Kupferoxid - enthalten, können die Oxide zum Beispiel bei der Herstellung der Ausgangs-Hüllen derart verteilt werden, dass das Aluminiumoxid in jeder Hülle in dieser verteilte Bereiche bildet, welche sich beim fertigen Leiter durch die ganze Dicke der Hülle erstrecken und gewissermassen Wärmeleit-Brücken bilden.



Durch die verhältnismässig grosse Wärmeleitzahl der Hülle bei tiefen Temperaturen und/oder durch die bereits beschriebene, vorzugsweise relativ dünne Ausbildung der Hüllen kann erreicht werden, dass mindestens im wesentlichen aus einem Metalloxid oder mehreren Metalloxiden bestehende Hüllen bei der Verwendung des Leiters noch eine relativ gute Wärmeleitung quer zur Längsrichtung des Leiters der Kerne und Hüllen ermöglichen. Dies trägt bei der Verwendung des Leiters dazu bei, thermische Instabilitäten - d.h. einen Verlust der Supraleitfähigkeit wegen lokalen Erwärmungen - zu vermeiden.

Bei der Herstellung eines Leiters werden mindestens zwei vorzugsweise mindestens drei und zum Beispiel mindestens zehn Werkstücke hergestellt. Diese sind vorzugsweise länglich und zum Beispiel stabförmig sowie relativ formfest oder eventuell beretis eher drahtförmig und relativ gut biegsam. Jede dieser Werkstücke besitzt einen Kernbildungsmaterial umschliessenden Ausgangs-Mantel, eine diesen umschliessende Ausgangs-Hülle und eventuell noch einen äusseren Ausgangs-Mantel. Die Werkstücke können dann zum Beispiel mit einem sie im Querschnitt umschliessenden Bündel-Mantel zusammengehalten und zu einem Bündel verbunden werden.

Die allenfalls vorhandenen, eine Hülle umschliessenden, äusseren Ausgangs-Mäntel und der Ausgangs-Bündel-Mantel können aus einem der Materialien gebildet werden, aus denen die Ausgangs-Mäntel gebildet werden, welche die Kerne umschliessen und unmittelbar an diesen anliegen.

Die Kerne des Leiters werden eventuell bereits bei der Herstellung der Werkstücke und vor allem beim gemeinsamen Umformen der Werkstücke umgeformt. Beim Umformen werden die Kerne, Mäntel und Hüllen gegeneinander gepresst, so dass sie beim fertigen Leiter im wesentlichen überall lückenlos sowie fest aneinander anliegen. Der fertige Leiter ist dementsprechend kompakt und monolithisch. Die Umformung erfolgt

vorzugsweise derart, dass die Kerne möglichst stark texturiert werden. Dadurch lässt sich erreichen, dass jeder Kern bei der Verwendung des Leiters supraleitende, plättchenförmige Kristallite aufweist, deren zwei grösste Flächen bei allen  
5 im gleichen Kern vorhandenen Kristalliten und vorzugsweise auch in den Kernen des Leiters ungefähr parallel zueinander und zur Längsrichtung des Kerns sind. Zwischen den verschiedenen, einander benachbarten plättchenförmigen Kristalliten sind dann höchstens geringe Zwischenräume vorhanden. Die trägt zur  
10 Erzielung einer grossen kritischen Stromdichte bei.

Beim Formen eines bandförmigen Leiters, können die zum Beispiel aus der Phase Bi(2223) oder Bi(2212) bestehenden Kerne derart texturiert werden, dass die plättchenförmigen  
15 Kristallite der jeweiligen Phase mehr oder weniger parallel zu den beiden breiten Oberflächen des beim Walzen geformten, bandförmigen Leiters sind und zu den genannten Oberflächen senkrechte, kristalline c-Achsen haben.

20 Der Ausgangs-Leiter kann zum Beispiel in mehreren Schritten durch Strangpressen und/oder Hämmern und/oder Ziehen und insbesondere Walzen umgeformt werden. Der fertige Leiter bildet dann vorzugsweise ein flaches Band, das im Querschnitt mehr oder weniger rechteckförmig ist und im Querschnitt zwei  
25 längere, gerade, zueinander parallele Seiten bzw. Ränder und zwei kürzere, eventuell ebenfalls gerade oder mindestens zum Teil konvex gebogene Seiten bzw. Ränder hat. Jeder im Leiter vorhandene, supraleitende Kern ist dann ebenfalls im allgemeinen band- oder streifenförmig und im Querschnitt mehr  
30 oder weniger rechteckförmig. Die Dicke, d.h. die kleinere, rechtwinklige zu den breiteren Bandflächen gemessene Querschnittsabmessung jedes Kerns beträgt dann zweckmässigerweise weniger als 0,1 mm, vorzugsweise höchstens 50  $\mu\text{m}$ , noch besser höchstens 30  $\mu\text{m}$  und zum Beispiel ungefähr 5  $\mu\text{m}$  bis  
35 höchstens oder ungefähr 20  $\mu\text{m}$ . Eine solche dünne Bemessung trägt zu einer praktisch vollständigen Texturierung jedes

Kerns bei. Ferner können so dünne Kerne stärker deformiert - insbesondere gedehnt sowie gebogen werden als dickere Kerne, ohne dass Brüche entstehen.

5           Der Ausgangs-Leiter kann jedoch eventuell auch derart umgeformt werden, dass der fertige Leiter im Querschnitt rundlich und zum Beispiel ungefähr oder genau kreisförmig ist. Die Kerne können dann beispielsweise im zentralen Querschnittsbereich des Leiters im Querschnitt noch ungefähr regelmässige  
10 Sechsecke und/oder Kreise bilden und im peripheren Bereich plattgedrückt und mehr oder weniger oval- und/oder rechteckförmig sein. Der Durchmesser oder mindestens eine Querschnittsabmessung jedes Kerns kann dann ebenfalls in den vorgängig für die Dicke der band- bzw. streifenförmigen Kerne angegebenen  
15 Bereichen liegen.

          Wenn der Leiter im Querschnitt mehr oder weniger kreisförmig ist, können die Kerne - zumindest wenn sie aus der Phase Bi(2212) bestehen - mindestens in dem an die Oberfläche  
20 des Leiters angrenzenden Bereich ebenfalls texturiert werden. Die plättchenförmigen Kristallite können dabei derart geordnet werden, dass ihre kristallinen c-Achsen ungefähr radial zur Längsachse des betreffenden Kerns sind.

25           Der Leiter wird gemäss der Erfindung mindestens einer Wärmebehandlung, vorzugsweise mindestens zwei und zum Beispiel drei oder noch mehr Wärmebehandlungen in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen. Der Leiter wird bei der bzw. jeder  
30 Wärmebehandlung - der sogenannten Reaktionsglühung - auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher ein möglichst grosser Teil des Kernbildungsmaterials in die gewünschte, supraleitende Phase umgewandelt wird. Der Leiter wird bei der bzw. jeder  
35 Wärmebehandlung auf eine Temperatur erhitzt, die mindestens im Fall, dass die supraleitende Phase Bi(2223) gebildet werden soll, mindestens 790° C und zum Beispiel 830° C bis 840° C beträgt. Die Dauer der Wärmebehandlung oder - falls mehrere solche stattfinden - die gesamte Dauer der Wärmebehandlungen

beträgt vorzugsweise mindestens 50 Stunden und zum Beispiel 100 Stunden bis 500 Stunden.

Der Leiter ist bei der bzw. jeder Wärmebehandlung zum  
5 Beispiel von Luft umgeben, deren Druck zum Beispiel ungefähr  
oder genau gleich dem Umgebungs-Luftdruck ist und deren  
Temperatur ungefähr gleich der Temperatur des Leiters ist. Die  
bzw. mindestens eine oder jede Wärmebehandlung kann eventuell  
stattdessen in einer Kammer stattfinden, die Luft enthält,  
10 deren Druck grösser als der normale Umgebungs-Luftdruck ist.  
Der Leiter kann sich bei der bzw. jeder Wärmebehandlung  
stattdessen eventuell in einer Kammer befinden, die reinen  
Sauerstoff enthält, dessen Druck zum Beispiel ungefähr gleich  
dem Umgebungs-Luftdruck ist.

15 Des weiteren kann die bzw. jede Wärmebehandlung des  
Leiters eventuell in einer Kammer durchgeführt werden, die ein  
Sauerstoff aufweisende Gas enthält, dessen Druck wesentlich  
grösser ist als der Umgebungs-Luftdruck und vorzugsweise  
20 mindestens 0,5 MPa, noch besser mindestens 1 MPa und zum  
Beispiel 10 MPa bis 100 MPa beträgt. Dieses Gas ist dann  
vorzugsweise durch ein nur zum Teil aus Sauerstoff bestehendes  
Gemisch gebildet, das zusätzlich zu Sauerstoff beispielsweise  
noch Stickstoff und/oder eine andere Komponente aufweist. Der  
25 Partialdruck des im Gas oder - genauer gesagt - Gasgemisch  
vorhandenen Sauerstoffs beträgt dann vorzugsweise 10 kPa bis  
50 kPa und ist zum Beispiel ungefähr gleich gross wie der  
Sauerstoff-Partialdruck von Luft, deren Druck gleich dem  
normalen Umgebungs-Luftdruck ist.

30 Die Hüllen können beim Oxidieren des bzw. mindestens einer  
ursprünglich in ihnen vorhandenen Metalls eventuell ihre Volu-  
mina vergrössern und gewissermassen aufquellen. Dies kann zur  
erwünschten Bildung von Poren beitragen, um die Hüllen für  
35 Sauerstoff durchlässig zu machen. Wenn die Wärmebehandlung(en)  
und die dabei stattfindende Oxidation - wie es vorgängig als

Möglichkeit beschrieben wurde in einem im Vergleich zum Umgebungs-Luftdruck einen grossen Druck aufweisenden Gas durchgeführt wird, wirkt der Druck dieses Gases der Volumenvergrösserungen der Hüllen während des Oxidationsvorgangs entgegen und verhindert oder reduziert diese Volumenvergrösserungen.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnung

10

Der Erfindungsgegenstand und weitere Vorteile von diesem werden nun anhand in der Zeichnung dargestellter Ausführungsbeispiele erläutert. In der Zeichnung zeigt

15

die Fig. 1 einen Querschnitt durch ein schräg angeordnetes zylindrisches, stabförmiges Werkstück des zur Bildung eines Kerns und diesen umhüllender Teile eines Leiters dient,

20

die Fig. 2 einen Querschnitt durch ein schräg angeordnetes, aus dem in der Fig. 1 ersichtlichen Werkstück durch Umformen gebildetes, im Querschnitt sechseckförmiges Werkstück,

25

die Fig. 3 einen Querschnitt eines Ausgangs-Leiters mit einem Bündel gemäss der Fig. 2 ausgebildeter Werkstücke,

30

die Fig. 4 eine schematische Endansicht von einem Teil des durch Umformen aus dem in der Fig. 4 ersichtlichen Ausgangs-Leiters gebildeten Leiters und

die Fig. 5 eine schematische Endansicht von einem Teil eines andern Leiters.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsbeispiele

35

Zur Herstellung eines beispielsweise bandförmigen Leiters mit mehreren supraleitenden, zum Beispiel die Phase Bi(2223)

aufweisenden Kernen werden als Ausgangsstoffe Oxide und Carbonate der Metalle Wismuth, Blei, Strontium, Calcium und Kupfer bereitgestellt. Man kann zum Beispiel die folgenden Oxide sowie Carbonate verwenden:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  
5  $\text{CuO}$ . Es sei jedoch angemerkt, dass auch andere Oxide und Carbonate oder Vorläufer-Stoffe von solchen benutzt werden können.

Die Oxide und Carbonate werden durch Ausfällen und/oder  
10 Mahlen zu einem feinkörnigen Pulver verarbeitet und miteinander gemischt, so dass ein Pulvergemisch entsteht, das als teilchenförmiges Kernbildungsmaterial dient. Die Mengenverhältnisse der verschiedenen Oxide und Carbonate werden beim Mischen derart festgelegt, dass das Kernbildungsmaterial die  
15 Metallatome zum Beispiel in der Zusammensetzung  $\text{Bi}_{1,72}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{1,83}\text{Ca}_{1,97}\text{Cu}_{3,13}$  enthält.

Das teilchenförmige, ursprünglich elektrisch nicht leitende Kernbildungsmaterial wird mindestens einmal und  
20 beispielsweise mehrmals während mehrerer Stunden bei einer Temperatur von ungefähr  $800^\circ\text{C}$  in einer Luft enthaltenden Umgebung calciniert. Bei der bzw. jeder zum Calcinieren dienenden Wärmebehandlung wird mindestens ein grosser Teil des im Kernbildungsmaterial - insbesondere in dessen Carbonaten -  
25 enthaltenen Kohlenstoffs vom Kernbildungsmaterial abgespalten und in Form von Kohlendioxid an die Umgebung abgegeben. Ferner wird beim Calcinieren bei  $800^\circ\text{C}$  bis  $820^\circ\text{C}$  eventuell bereits ein Teil des teilchenförmigen Gemischs durch eine Reaktion in die kristalline Phase  $\text{Bi}(2212)$  umgewandelt. Das calcinierte  
30 Kernbildungsmaterial wird gemahlen, so dass Teilchen mit Grössen von beispielsweise höchstens  $0,06\text{ mm}$  entstehen.

Danach stellt man für jeden zu bildenden Kern des Leiters ein in der Fig. 2 ersichtliches stabförmiges Werkstück 1 her.

Dieses hat einen aus einem hohlzylindrischen Rohr gebildeten, inneren Ausgangs-Mantel 4. Dieser umschliesst im Querschnitt einen aus teilchenförmigem Kernbildungsmaterial bestehenden Ausgangs-Kern 3. Der Innenraum des inneren Ausgangs-Mantels 4 ist an beiden Enden verschlossen, so dass das teilchenförmige Kernbildungsmaterial nicht herausfällt und weder Wasser noch Kohlendioxid aus der Umgebungsluft aufnehmen kann. Der innere Ausgangs-Mantel 4 ist im Querschnitt von einer Hülle 5 umschlossen. Die Hülle 5 ist im Querschnitt ihrerseits von einem äusseren Ausgangs-Mantel 6 umschlossen.

Die Ausgangs-Mäntel 4 und 6 bestehen zum Beispiel aus reinem Silber oder einem der andern in der Einleitung genannten Mantelbildungsmaterialien. Die Ausgangs-Hülle 5 besteht zum Beispiel aus Kupfer oder einem der anderen in der Einleitung genannten Hüllenbildungsmaterialien.

Bei der Herstellung der Werkstücke 1 wird zum Beispiel zuerst für jedes Werkstück ein innerer Ausgangs-Mantel 4 hergestellt, etwa von einem längeren Rohr abgeschnitten. Ferner wird jeder innere Ausgangs-Mantel 4 aussen mit einer Ausgangs-Hülle 5 versehen. Jeder innere Ausgangs-Mantel 4 wird hierzu zum Beispiel in ein galvanisches Bad eingetaucht, aus dem das Kupfer und/oder sonstige, metallische Hüllenbildungsmaterialien durch elektrolytisches Abscheiden auf die Aussenfläche des inneren Ausgangs-Mantels 4 aufgebracht wird. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, ein Hüllenbildungsmaterial statt durch eine elektrolytische Abscheidung oder zusätzlich zu einer solchen durch Aufdampfen (d. h. durch eine "chemical vapor deposition") und/oder durch Aufsprühen auf den inneren Ausgangs-Mantel 4 aufzubringen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Band derart entlang einer Schraubenlinie um den inneren Ausgangs-Mantel 4 zu wickeln, dass das Band die Aussenfläche des Ausgangs-Mantels 4 bedeckt und die Ausgangs-Hülle 5 oder eine Schicht von dieser bildet.

Im Übrigen kann man eventuell ein relativ langes, zur Bildung mehrerer innerer Ausgangs-Mäntel 4 dienendes Rohr mit einer Hülle versehen und dieses Rohr dann mitsamt der Hülle in Stücke schneiden, von denen jedes einen inneren Ausgangs-Mantel 4 mit einer Ausgangs-Hülle 5 bildet.

Ferner wird zum Beispiel für jedes zu bildende Werkstück 1 ein äusserer Ausgangs-Mantel 6 hergestellt und zum Beispiel von einem längeren Rohr abgeschnitten. Danach werden der von einer Ausgangs-Hülle 5 umschlossene innere Ausgangs-Mantel 4 und der äussere Ausgangs-Mantel 6 ineinandergesteckt.

Vor oder nach dem Anbringen der Ausgangs-Hülle 4 am inneren Ausgangs-Mantel 3 oder nachdem der innere Ausgangs-Mantel 3 und die Ausgangs-Hülle bereits vom äusseren Ausgangs-Mantel 6 umschlossen sind, wird teilchenförmiges, calciniertes und gemahlenes Kernbildungsmaterial in den vom inneren Ausgangs-Mantel 4 umschlossenen Innenraum eingefüllt und dadurch der Ausgangs-Kern 3 gebildet. Der innere Hohlraum des inneren Ausgangs-Mantels 4 wird dann an beiden Enden verschlossen. Zum Verschliessen des Ausgangs-Mantels 4 können zum Beispiel stopfenartige Abschlusselemente in die Endabschnitte des vom Ausgangs-Mantel 4 umschlossenen Hohlraums eingepresst und/oder durch Hartlötverbindungen mit dem Mantel 4 verbunden werden. Stattdessen könnten die Enden des Ausgangs-Mantels 4 zugequetscht werden.

Jeder innere Ausgangs-Mantel 4 hat zum Beispiel einen Aussendurchmesser von 5 mm bis 10 mm. Der Innendurchmesser jedes inneren Ausgangs-Mantels und der mit diesem Innendurchmesser identische Durchmesser des Ausgangs-Kerns 3 beträgt zum Beispiel 50% bis 80% des Aussendurchmessers des inneren Ausgangs-Mantels 4. Die radial gemessene Dicke der Hülle 5 ist deutlich kleiner als die entsprechend gemessene Dicke des inneren Ausgangs-Mantels 4.



Jedes längliche, zylindrische Werkstück 1 wird beispielsweise durch Ziehen und/oder Pressen zu dem in der Fig. 2 ersichtlichen, im Querschnitt die Form eines regelmässigen Sechsecks aufweisenden, ebenfalls mit 1 bezeichneten,  
5 Werkstück umgeformt. Diese Umformung erfolgt vorzugsweise durch Kaltverformen, d.h. bei normaler Raumtemperatur. Das Werkstück 1 wird bei dieser Umformung länger sowie dünner und ist dann stab- und oder drahtförmig.

10 Ferner wird ein in der Fig. 3 ersichtlicher Ausgangs-Bündel-Mantel 8 hergestellt, zum Beispiel von einem längeren Rohr abgeschnitten. Der Mantel 8 besteht zum Beispiel aus reinem Silber oder einem anderen, in der Einleitung genannten Mantelbildungsmaterial. Der Ausgangs-Bündel-Mantel 8 ist zum  
15 Beispiel hohlzylindrisch.

Nun werden im Querschnitt sechseckförmige Werkstücke 1 in den Ausgangs-Bündel-Mantel 8 gesteckt, so dass sie ein vom letzteren zusammengehaltenes Werkstück-Bündel 11 bilden. Die  
20 Werkstücke 1 liegen mit ihren Flächen paarweise aneinander an und bilden zusammen eine "dichte Packung", welche den Innenraum des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 möglichst weitgehend ausfüllt. Der Ausgangs-Bündel-Mantel 8 kann zum Beispiel 9 oder 19 oder 37 oder eine noch grössere, eine "dichte Packung"  
25 ermöglichende Anzahl Werkstücke 1 enthalten. Die Abmessungen der Werkstücke 1 und des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 sind zum Beispiel derart aufeinander abgestimmt, dass das "dicht gepackte" Werkstück-Bündel derart in den Mantel 8 hineinpasst, dass einige um die Achse des Bündels 11 herum verteilte, Ecken  
30 eines dieses einhüllenden, regelmässigen Hüll-Vielecks bildende Werkstücke fest oder mit höchstens kleinem Spiel an der zylindrischen Innenfläche des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 anliegen. Das Werkstück-Bündel 11 bildet dann zusammen mit dem Ausgangs-Bündel-Mantel 8 einen mit 21 bezeichneten Ausgangs-  
35 Leiter. Der Durchmesser oder - genauer gesagt - Aussendurch-

messer des Ausgangs-Leiters beträgt vorzugsweise mindestens 20 mm und zum Beispiel 40 mm bis 120 mm.

5 Der Ausgangs-Leiter 21 wird nun in mehreren Schritten durch plastisches Verformen umgeformt, d. h. verlängert. Dabei wird die Querschnittsfläche des Leiters sukzessive verkleinert, wobei die in der Fig. 3 ersichtlichen, im Ausgangs-Bündel-Mantel 8 vorhandenen, leeren, d. h. nur Luft enthaltenden Innenraumbereiche verschwinden.

10

Der eine zylindrische Aussenfläche aufweisende Ausgangs-Leiter 21 wird zum Beispiel zuerst durch Strangpressen und/oder Hämmern und/oder Ziehen zu einem drahtförmigen, d. h. im Querschnitt immer noch ungefähr der genau kreisförmigen  
15 Zwischen-Leiter umgeformt. Dieser Zwischen-Leiter wird eventuell noch um seine Längsachse verdreht, so dass die ursprünglich durch die Werkstücke 1 gebildeten Leiterteile und deren Kerne verdrillt werden. Der gerade, zueinander parallele oder verdrillte Kerne aufweisende Zwischen-Leiter  
20 wird nun in mehreren Walzdurchgängen gewalzt und zu einem länglichen, bandförmigen Leiter umgeformt. Die zuerst durch Strangpressen erfolgende Umformung des Ausgangs-Leiters 1 erfolgt dann zum Beispiel durch Warmverformung, wobei die Temperatur beim Warmverformen deutlich weniger als 800° C  
25 beträgt. Die restlichen Umformungsschritte können dann zum Beispiel durch Kaltverformungen, d. h. bei normaler Raumtemperatur erfolgen. Eventuell kann man jedoch den Leiter mindestens beim letzten Walzdurchgang oder bei den letzten Walzdurchgängen oder sogar bei allen Walzdurchgängen durch  
30 Warmverformen bei einer zum Beispiel 500° C bis 800° C betragenden Temperatur umformen. Der Leiter kann bei einer allfälligen, beim Walzen stattfindenden Warmverformung zum Beispiel durch gleichzeitig mit ihm zwischen den Walzen hindurch bewegte, metallische Schutzfolien gegen einen  
35 direkten Kontakt mit den Walzen geschützt werden. Für weitere

Einzelheiten zu diesem Verfahren sei auf die schon in der Einleitung zitierte DE-A-44 21 163 verwiesen.

Der Leiter wird zwischen aufeinanderfolgenden Umform-  
5 schritten und/oder nach der Beendigung der Umformung  
mindestens einer Wärmebehandlung - d. h. Reaktionsglühung - in  
Sauerstoff enthaltender Umgebung unterzogen. Dabei wird  
insbesondere zwischen den vorletzten und dem letzten  
Walzdurchgang eine solche Wärmebehandlung durchgeführt.  
10 Vorzugsweise findet jedoch bereits vor dem vorletzten  
Walzdurchgang sowie nach dem letzten Walzdurchgang noch  
mindestens je eine Wärmebehandlung statt.

Bei diesen Wärmebehandlungen wird das Material der Kerne  
15 des Leiters in an sich bekannter Weise mindestens zu einem  
grossen Teil und beispielsweise praktisch vollständig in die  
Phase Bi(2223) umgewandelt. Bei den Wärmebehandlungen findet  
auch ein Gasaustausch, insbesondere ein Sauerstoffaustausch  
statt, bei welchem die Kerne durch die mindestens zum Teil aus  
20 Silber bestehenden Mäntel und durch die Hüllen hindurch Gas,  
insbesondere Sauerstoff abgegeben und/oder aufnehmen. Ferner  
wird das ursprünglich in den Hüllen vorhandene Kupfer und/oder  
sonstige Metall mindestens teilweise und vorzugsweise  
mindestens zum grössten Teil oder vollständig oxidiert.  
25 Dagegen wird das in den Mänteln vorhandene Silber nicht  
oxidiert und bleibt also als Silber erhalten.

Der Ausgangs-Kern 3, die Ausgangs-Mäntel 4, 6 und die  
Ausgangs-Hülle 5 der ursprünglich zylindrischen Werkstücke 1  
30 werden bei der Umformung der letzteren in sechseckförmige  
Werkstücke und bei der anschliessenden Umformung des Ausgangs-  
Leiters 21 zum Beispiel mindestens 100-mal verlängert. Die  
Querschnittsflächen der Werkstücke 1 werden dabei um einen  
Faktor verkleinert, der ungefähr gleich dem Quadrat des  
35 Verlängerungsfaktors ist. Im übrigen können die beim Umformen  
aus den mit Abschlusselementen oder durch Zusammenquetschen

verschlossenen Endabschnitten der inneren Ausgangs-Mäntel 4 gebildeten Endabschnitte des Leiters abgeschnitten werden.

Der durch das beschriebene Verfahren hergestellte, in der  
5 Fig. 4 ersichtliche, fertige, längliche Leiter ist gleich wie  
der in der Fig. 3 gezeichnete Ausgangs-Leiter mit 21  
bezeichnet. Ferner sind auch die Kerne, inneren Mäntel,  
Hüllen, äusseren Mäntel sowie der Bündel-Mantel des fertigen  
Leiters in der Fig. 4 mit den gleichen Nummern bezeichnet wie  
10 die entsprechenden Ausgangs-Teile in der Fig. 3.

Der in der Fig. 4 ersichtliche, fertige Leiter 21 ist  
bandförmig, im Querschnitt ungefähr rechteckförmig und hat  
zwei einander abgewandte, breitere, im wesentlichen ebene  
15 sowie zueinander parallele Flächen 21a und zwei einander  
abgewandte schmälere eventuell ebenfalls mindestens zum Teil  
ebene und/oder mindestens zum Teil konvex gebogene Flächen  
21b. Die aus den Ausgangs-Kernen 3 entstandenen Kerne 3 des  
fertigen Leiters sind bei ausreichend tiefen Temperaturen  
20 supraleitend. Jeder Kern 3 des fertigen Leiters ist im  
Querschnitt von einem elektrisch leitenden Mantel 4 umschlos-  
sen. Jeder Mantel 4 des fertigen Leiters ist im Querschnitt  
von einer elektrisch isolierenden, sauerstoffdurchlässigen,  
mindestens zum grössten Teil aus Kupferoxid und/oder  
25 mindestens einem anderen Metalloxid bestehenden Hülle 5  
umhüllt. Die äusseren Mäntel und der Bündel-Mantel 8 wurden  
bei den verschiedenen Umformungsschritten und den dabei  
erfolgten Umkristallisierungen zumindest weitgehend derart  
miteinander verbunden, dass sie beim fertigen Leiter praktisch  
30 zusammenhängen und eine in der Fig. 4 mit 29 bezeichnete,  
elektrisch leitende Matrix bilden. Die Umrisse der äusseren  
Mäntel 6 wurden in der Fig. 4 daher nur mit strichpunktierten  
Linien angedeutet. Die Kerne 3 wurden in der Fig. 4 als  
Rechtecke gezeichnet, deren breitere Seiten parallel zu den  
35 breiteren Flächen 21a des bandförmigen Leiters 21 sind. Es ist  
jedoch anzumerken, dass die Kerne 3 in Wirklichkeit in einer

Endansicht und im Querschnitt unregelmässigere, von Rechtecken abweichende Formen haben. Entsprechendes gilt für die Mäntel 4 sowie 6 und die Hüllen 5.

5 Die Breite, d. h. die grössere, parallel zu den ebenen Abschnitten der breiteren Flächen 21a gemessene Querschnitts-  
abmessung des fertigen Leiters 21 beträgt vorzugsweise  
mindestens 1 mm und zum Beispiel 2 mm bis 10 mm. Die  
rechtwinklig zur Breite gemessene Dicke des Leiters 21 beträgt  
10 vorzugsweise höchstens 30% sowie zum Beispiel ungefähr 5% bis  
20% der Breite zum Beispiel 0,1 mm bis 0,5 mm.

Die Breiten, d.h. die parallel zu den breiteren Flächen  
21a des fertigen Leiters 21 gemessenen, grösseren Querschnitts-  
15 abmessungen der Kerne 3 betragen zum Beispiel ungefähr 30  $\mu\text{m}$   
bis 150  $\mu\text{m}$ . Die Dicken, d.h. die rechtwinklig zu den Flächen  
21a gemessenen, kleineren Querschnittsabmessungen der Kerne  
liegen zum Beispiel im Bereich von 5  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$ . Die inneren  
Mäntel 24 haben zum Beispiel Dicken von einigen Mikrometern.  
20 Die Dicken der isolierenden Hüllen liegen zum Beispiel im  
Bereich von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$ .

Man kann aus dem fertigen Leiter 21 dann zum Beispiel eine  
Wicklung für einen Transformator wickeln.

25 Der in der Fig. 5 ersichtliche, längliche, bandförmige  
Leiter 31 besitzt mehrere, bei der Verwendung des Leiters  
supraleitende Kerne 33. Jeder Kern 33 ist im Querschnitt von  
einem elektrisch leitenden Mantel 34 umschlossen, der im  
30 Querschnitt seinerseits von einer elektrisch isolierenden  
Hülle 35 umhüllt ist. Der Leiter 31 besitzt ferner einen  
Bündel-Mantel 38, der das Bündel der Kerne 33 und der diesen  
zugeordneten Mäntel 34 sowie Hüllen 35 umschliesst. Der Leiter  
31 besitzt keine den äusseren Mänteln 6 des Leiters 21  
35 entsprechenden, äusseren Mäntel, so dass beim Leiter 31

verschiedenen Kernen 33 zugeordnete Hüllen 35 aneinander anstossen.

5 Die Leiter und das Verfahren für ihre Herstellung können  
noch auf andere Arten geändert werden. Man kann zum Beispiel  
beim Umformen eines Ausgangs-Leiters zu einem fertigen Leiter  
das Walzen durch Ziehen ersetzen, so dass der fertige Leiter,  
rundlich und im Querschnitt zum Beispiel ungefähr oder genau  
kreisförmig ist oder zum Beispiel ungefähr ein regelmässiges  
10 Sechseck bildet.

15

20

25

30

35

PATENTANSPRÜCHE

- 5           1. Elektrischer Leiter mit mindestens zwei länglichen, supraleitenden Kernen (3, 33), von denen jeder im Querschnitt von einem elektrisch leitenden Mantel (4, 34) umschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Mantel (4, 34) im  
10           Querschnitt von einer mindestens ein Metalloxid aufweisenden Hülle (5, 35) umhüllt ist, deren spezifischer elektrischer Widerstand grösser als derjenige des Mantels (4, 34) ist.
- 15           2. Leiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Kern (3, 33) eine Metalloxid-Phase und jeder Mantel (4, 34) Silber aufweist, wobei die Kerne (3, 33) zum Beispiel Oxide von Wismuth, Strontium, Calcium und Kupfer oder Oxide von  
20           Thallium, Strontium, Calcium und Kupfer oder Oxide von Yttrium, Barium und Kupfer oder Oxide von Quecksilber, Barium und Kupfer aufweisen und wobei die Mäntel (4, 34) zum Beispiel mindestens eine Schicht aus reinem Silber und/oder mindestens eine Schicht aus einer Silber-Legierung und/oder mindestens eine Schicht aus einem Silber-Komposit aufweisen.
- 25           3. Leiter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass jede Hülle (5, 35) sauerstoffdurchlässig und mindestens zum grössten Teil aus mindestens einem Oxid von einem ursprünglich duktilen, metallischen Material gebildet ist, wobei dieses metallische Material zum Beispiel derart duktil  
30           ist, dass die Querschnittsfläche einer mindestens zum grössten Teil aus dem metallischen Material bestehenden Hülle (5, 35) durch plastisches Umformen mindestens 10-mal verkleinert werden kann, ohne dass die Hülle (5, 35) bricht.
- 35           4. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle (5, 35) mindestens ein Oxid von mindestens einem der Metalle Kupfer, Aluminium, Nickel, Eisen,

Magnesium, Titan, Zirkon, Calcium, Zinn, Niob, Vanadium, Tantal, Hafnium aufweist.

5        5. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Hüllen (5, 35) ausschliesslich aus  
mindestens einem Oxid von mindestens einem der Metalle Kupfer,  
Aluminium, Nickel, Eisen, Magnesium, Titan, Zirkon, Calcium,  
Zinn, Niob, Vanadium, Tantal, Hafnium oder aus einem Gemisch  
10        von mindestens einem dieser Oxide und mindestens einem dieser  
Metalle bestehen.

6. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Hüllen (5, 35) mindestens im  
wesentlichen ausschliesslich aus mindestens einem Metalloxid  
15        oder aus mehreren Metalloxiden bestehen.

7. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Hüllen (5, 35) porös und sauerstoff-  
durchlässig sind.  
20

8. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch  
gekennzeichnet, dass mindestens einige der Kerne (3, 33)  
texturiert sind, so dass im gleichen Kern (3, 33) vorhandene  
plättchenförmige Kristallite mindestens zum Teil ungefähr,  
25        parallel zueinander und zur Längsrichtung des Kerns (3, 33)  
sind.

9. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch  
gekennzeichnet, dass mindestens eine Querschnittabmessung  
30        jedes Kerns höchstens 50  $\mu\text{m}$  und vorzugsweise höchstens 30  $\mu\text{m}$   
beträgt.

10. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch  
gekennzeichnet, dass alle Kerne (3, 33), Mäntel (4, 34) und  
35        Hüllen (5, 35) zusammen einen Monolith bilden.



11. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kerne (3, 33) und die diese im Querschnitt umschliessenden Mäntel (5, 35) sowie Hüllen (6, 36) verdreht sind.

5

12. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der spezifische elektrische Widerstand der Hüllen (5, 35) mindestens 10-mal, vorzugsweise mindestens 100-mal und zum Beispiel mindestens 1000-mal grösser ist als derjenige der von den Hüllen umschlossenen Mäntel (4, 34).

10

13. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrische Widerstand jeder Hülle (5, 35) in einer quer zur Längsrichtung des von ihr umschlossenen Kerns (3, 33) verlaufenden Richtung mindestens 10-mal, mindestens 100-mal und noch besser mindestens 1000-mal grösser ist als der in der gleichen Richtung gemessene elektrische Widerstand des von der betreffenden Hülle umschlossenen Mantels (4, 34).

15

20

14. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmeleitfähigkeit der Hüllen (5, 35) bei einer absoluten Temperatur von 77 K mindestens 0,5 W/cm Celsius-Grad und vorzugsweise mindestens 1 W/cm Celsius-Grad ist.

25

15. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Leiters (21, 31) mit mindestens zwei länglichen, supraleitenden Kernen (3, 33), von denen jeder im Querschnitt von einem elektrisch leitenden Mantel (4, 34) umschlossen ist, wobei zur Bildung jedes Kerns (3, 33) des Leiters (21, 31) ein Werkstück (1) mit einem im Querschnitt von einem Mantel (4, 34) umschlossenen Kern (3) gebildet wird und die Werkstücke (1) gemeinsam durch plastisches Verformen verlängert und mindestens einer Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen werden, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Mantel (4, 34) vor

30

35

dem gemeinsamen Verformen der Werkstücke (1) im Querschnitt mit einer mindestens ein Metall aufweisenden Hülle (5, 35) umhüllt wird und dass das bzw. mindestens ein in der Hülle (5, 35) vorhandenes Metall bei der Wärmebehandlung mindestens zum  
5 Teil oxidiert wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass jede Hülle (5, 35) vor dem Oxidieren des bzw. mindestens eines in ihr vorhandenen Metalls duktil ist, so dass ihre Querschnitts-  
10 fläche zum Beispiel durch plastisches Verformen mindestens 10-mal verkleinert werden kann, ohne dass die Hülle (5, 35) bricht.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass jede Hülle (5, 35) vor dem Oxidieren des bzw.  
15 mindestens eines in ihr vorhandenen Metalls mindestens eines der Metalle Kupfer, Aluminium, Nickel, Eisen, Magnesium, Titan, Zirkon, Calcium, Zinn, Niob, Vanadium, Tantal, Hafnium aufweist.

20 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle (5, 35) vor dem Oxidieren ausschliesslich aus mindestens einem der Metalle Kupfer, Aluminium, Nickel, Eisen, Magnesium, Titan, Zirkon, Calcium,  
25 Zinn, Niob, Vanadium, Tantal, Hafnium besteht.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die ursprünglich in den Werkstücken (1) vorhandenen Kerne (3, 33) Metallverbindungen aufweisen, die  
30 bei der Wärmebehandlung bzw. den Wärmebehandlungen in eine supraleitende Metalloxid-Phase umgewandelt werden, dass die Hülle (5, 35) mindestens bei den Wärmebehandlungen für Sauerstoff durchlässig ist und dass die Mäntel (4, 34) Silber aufweisen, wobei die Mäntel (4, 34) des fertigen Leiters (21,  
35 31) zum Beispiel mindestens eine Schicht reines Silber und/oder mindestens eine Schicht einer Silber-Legierung

und/oder mindestens eine Schicht eines Silber-Komposits aufweisen.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der Hüllen (5, 35) mindestens ein Metall elektrolytisch abgeschieden und an den Mänteln (4, 34) angelagert und/oder auf die Mäntel (4, 34) aufgedampft und/oder aufgesprüht wird und/oder ein Band um die Mäntel (4, 34) gewickelt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die bzw. mindestens eine Wärmebehandlung in einem sauerstoffhaltigen Gas erfolgt, dessen Druck mindestens 0,5 MPa und vorzugsweise mindestens 10 MPa beträgt, wobei der Partialdruck des im Gas vorhandenen Sauerstoffs vorzugsweise höchstens 50 kPa beträgt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstücke (1) vor der bzw. von der letzten Wärmebehandlung und zum Beispiel vor allen Wärmebehandlungen miteinander verdreht werden.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle (5) bei dessen Bildung jedes Werkstück (1) Werkstücke (1) im Querschnitt mit einem Silber aufweisenden, äusseren Mantel (6) umschlossen wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstücke (1) beim gemeinsamen Verformen in mehreren Verformungsschritten verformt werden, dass die bzw. mindestens eine Wärmebehandlung bei einer mindestens 790° C betragenden Temperatur zwischen verschiedenen Verformungs-Schritten und/oder nach diesen durchgeführt wird und dass die Dauer der Wärmebehandlung bzw. die gesamte Dauer der Wärmebehandlungen mindestens 50 Stunden und vorzugsweise mindestens 100 Stunden beträgt, wobei die gemeinsame

Verformung der Werkstücke (1) vorzugsweise eine Umformung durch Walzen umfasst.

5 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass im wesentlichen alles ursprünglich in den Hüllen (5, 35) vorhandene Metall oxidiert wird.

10

15

20

25

30

35

Möglichkeit beschrieben wurde in einem im Vergleich zum Umgebungs-Luftdruck einen grossen Druck aufweisenden Gas durchgeführt wird, wirkt der Druck dieses Gases der Volumenvergrösserungen der Hüllen während des Oxidationsvorgangs entgegen und verhindert oder reduziert diese Volumenvergrösserungen.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnung

10

Der Erfindungsgegenstand und weitere Vorteile von diesem werden nun anhand in der Zeichnung dargestellter Ausführungsbeispiele erläutert. In der Zeichnung zeigt

15

die Fig. 1 einen Querschnitt durch ein schräg angeordnetes zylindrisches, stabförmiges Werkstück des zur Bildung eines Kerns und diesen umhüllender Teile eines Leiters dient,

20

die Fig. 2 einen Querschnitt durch ein schräg angeordnetes, aus dem in der Fig. 1 ersichtlichen Werkstück durch Umformen gebildetes, im Querschnitt sechseckförmiges Werkstück,

25

die Fig. 3 einen Querschnitt eines Ausgangs-Leiters mit einem Bündel gemäss der Fig. 2 ausgebildeter Werkstücke,

30

die Fig. 4 eine schematische Endansicht von einem Teil des durch Umformen aus dem in der Fig. 4 ersichtlichen Ausgangs-Leiters gebildeten Leiters und

die Fig. 5 eine schematische Endansicht von einem Teil eines andern Leiters.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsbeispiele

35

Zur Herstellung eines beispielsweise bandförmigen Leiters mit mehreren supraleitenden, zum Beispiel die Phase Bi(2223)

aufweisenden Kernen werden als Ausgangsstoffe Oxide und Carbonate der Metalle Wismuth, Blei, Strontium, Calcium und Kupfer bereitgestellt. Man kann zum Beispiel die folgenden Oxide sowie Carbonate verwenden:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CuO}$ . Es sei jedoch angemerkt, dass auch andere Oxide und Carbonate oder Vorläufer-Stoffe von solchen benutzt werden können.

Die Oxide und Carbonate werden durch Ausfällen und/oder Mahlen zu einem feinkörnigen Pulver verarbeitet und miteinander gemischt, so dass ein Pulvergemisch entsteht, das als teilchenförmiges Kernbildungsmaterial dient. Die Mengenverhältnisse der verschiedenen Oxide und Carbonate werden beim Mischen derart festgelegt, dass das Kernbildungsmaterial die Metallatome zum Beispiel in der Zusammensetzung  $\text{Bi}_{1,72}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{1,83}\text{Ca}_{1,97}\text{Cu}_{3,13}$  enthält.

Das teilchenförmige, ursprünglich elektrisch nicht leitende Kernbildungsmaterial wird mindestens einmal und beispielsweise mehrmals während mehrerer Stunden bei einer Temperatur von ungefähr  $800^\circ\text{C}$  in einer Luft enthaltenden Umgebung calciniert. Bei der bzw. jeder zum Calcinieren dienenden Wärmebehandlung wird mindestens ein grosser Teil des im Kernbildungsmaterial - insbesondere in dessen Carbonaten - enthaltenen Kohlenstoffs vom Kernbildungsmaterial abgespalten und in Form von Kohlendioxid an die Umgebung abgegeben. Ferner wird beim Calcinieren bei  $800^\circ\text{C}$  bis  $820^\circ\text{C}$  eventuell bereits ein Teil des teilchenförmigen Gemischs durch eine Reaktion in die kristalline Phase  $\text{Bi}(2212)$  umgewandelt. Das calcinierte Kernbildungsmaterial wird gemahlen, so dass Teilchen mit Grössen von beispielsweise höchstens  $0,06\text{ mm}$  entstehen.

Danach stellt man für jeden zu bildenden Kern des Leiters ein in der Fig. 2 ersichtliches stabförmiges Werkstück 1 her.

Dieses hat einen aus einem hohlzylindrischen Rohr gebildeten, inneren Ausgangs-Mantel 4. Dieser umschliesst im Querschnitt einen aus teilchenförmigem Kernbildungsmaterial bestehenden Ausgangs-Kern 3. Der Innenraum des inneren Ausgangs-Mantels 4 ist an beiden Enden verschlossen, so dass das teilchenförmige Kernbildungsmaterial nicht herausfällt und weder Wasser noch Kohlendioxid aus der Umgebungsluft aufnehmen kann. Der innere Ausgangs-Mantel 4 ist im Querschnitt von einer Hülle 5 umschlossen. Die Hülle 5 ist im Querschnitt ihrerseits von einem äusseren Ausgangs-Mantel 6 umschlossen.

Die Ausgangs-Mäntel 4 und 6 bestehen zum Beispiel aus reinem Silber oder einem der andern in der Einleitung genannten Mantelbildungsmaterialien. Die Ausgangs-Hülle 5 besteht zum Beispiel aus Kupfer oder einem der anderen in der Einleitung genannten Hüllenbildungsmaterialien.

Bei der Herstellung der Werkstücke 1 wird zum Beispiel zuerst für jedes Werkstück ein innerer Ausgangs-Mantel 4 hergestellt, etwa von einem längeren Rohr abgeschnitten. Ferner wird jeder innere Ausgangs-Mantel 4 aussen mit einer Ausgangs-Hülle 5 versehen. Jeder innere Ausgangs-Mantel 4 wird hierzu zum Beispiel in ein galvanisches Bad eingetaucht, aus dem das Kupfer und/oder sonstige, metallische Hüllenbildungsmaterialien durch elektrolytisches Abscheiden auf die Aussenfläche des inneren Ausgangs-Mantels 4 aufgebracht wird. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, ein Hüllenbildungsmaterial statt durch eine elektrolytische Abscheidung oder zusätzlich zu einer solchen durch Aufdampfen (d. h. durch eine "chemical vapor deposition") und/oder durch Aufsprühen auf den inneren Ausgangs-Mantel 4 aufzubringen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Band derart entlang einer Schraubenlinie um den inneren Ausgangs-Mantel 4 zu wickeln, dass das Band die Aussenfläche des Ausgangs-Mantels 4 bedeckt und die Ausgangs-Hülle 5 oder eine Schicht von dieser bildet.

Im übrigen kann man eventuell ein relativ langes, zur Bildung mehrerer innerer Ausgangs-Mäntel 4 dienendes Rohr mit einer Hülle versehen und dieses Rohr dann mitsamt der Hülle in Stücke schneiden, von denen jedes einen inneren Ausgangs-Mantel 4 mit einer Ausgangs-Hülle 5 bildet.

Ferner wird zum Beispiel für jedes zu bildende Werkstück 1 ein äusserer Ausgangs-Mantel 6 hergestellt und zum Beispiel von einem längeren Rohr abgeschnitten. Danach werden der von einer Ausgangs-Hülle 5 umschlossene innere Ausgangs-Mantel 4 und der äussere Ausgangs-Mantel 6 ineinandergesteckt.

Vor oder nach dem Anbringen der Ausgangs-Hülle 4 am inneren Ausgangs-Mantel 3 oder nachdem der innere Ausgangs-Mantel 3 und die Ausgangs-Hülle bereits vom äusseren Ausgangs-Mantel 6 umschlossen sind, wird teilchenförmiges, calciniertes und gemahlenes Kernbildungsmaterial in den vom inneren Ausgangs-Mantel 4 umschlossenen Innenraum eingefüllt und dadurch der Ausgangs-Kern 3 gebildet. Der innere Hohlraum des inneren Ausgangs-Mantels 4 wird dann an beiden Enden verschlossen. Zum Verschliessen des Ausgangs-Mantels 4 können zum Beispiel stopfenartige Abschlusselemente in die Endabschnitte des vom Ausgangs-Mantel 4 umschlossenen Hohlraums eingepresst und/oder durch Hartlötverbindungen mit dem Mantel 4 verbunden werden. Stattdessen könnten die Enden des Ausgangs-Mantels 4 zugequetscht werden.

Jeder innere Ausgangs-Mantel 4 hat zum Beispiel einen Aussendurchmesser von 5 mm bis 10 mm. Der Innendurchmesser jedes inneren Ausgangs-Mantels und der mit diesem Innendurchmesser identische Durchmesser des Ausgangs-Kerns 3 beträgt zum Beispiel 50% bis 80% des Aussendurchmessers des inneren Ausgangs-Mantels 4. Die radial gemessene Dicke der Hülle 5 ist deutlich kleiner als die entsprechend gemessene Dicke des inneren Ausgangs-Mantels 4.



Jedes längliche, zylindrische Werkstück 1 wird beispielsweise durch Ziehen und/oder Pressen zu dem in der Fig. 2 ersichtlichen, im Querschnitt die Form eines regelmässigen Sechsecks aufweisenden, ebenfalls mit 1 bezeichneten, Werkstück umgeformt. Diese Umformung erfolgt vorzugsweise durch Kaltverformen, d.h. bei normaler Raumtemperatur. Das Werkstück 1 wird bei dieser Umformung länger sowie dünner und ist dann stab- und oder drahtförmig.

10        Ferner wird ein in der Fig. 3 ersichtlicher Ausgangs-Bündel-Mantel 8 hergestellt, zum Beispiel von einem längeren Rohr abgeschnitten. Der Mantel 8 besteht zum Beispiel aus reinem Silber oder einem anderen, in der Einleitung genannten Mantelbildungsmaterial. Der Ausgangs-Bündel-Mantel 8 ist zum  
15        Beispiel hohlzylindrisch.

Nun werden im Querschnitt sechseckförmige Werkstücke 1 in den Ausgangs-Bündel-Mantel 8 gesteckt, so dass sie ein vom letzteren zusammengehaltenes Werkstück-Bündel 11 bilden. Die  
20        Werkstücke 1 liegen mit ihren Flächen paarweise aneinander an und bilden zusammen eine "dichte Packung", welche den Innenraum des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 möglichst weitgehend ausfüllt. Der Ausgangs-Bündel-Mantel 8 kann zum Beispiel 9 oder 19 oder 37 oder eine noch grössere, eine "dichte Packung"  
25        ermöglichende Anzahl Werkstücke 1 enthalten. Die Abmessungen der Werkstücke 1 und des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 sind zum Beispiel derart aufeinander abgestimmt, dass das "dicht gepackte" Werkstück-Bündel derart in den Mantel 8 hineinpasst, dass einige um die Achse des Bündels 11 herum verteilte, Ecken  
30        eines dieses einhüllenden, regelmässigen Hüll-Vielecks bildende Werkstücke fest oder mit höchstens kleinem Spiel an der zylindrischen Innenfläche des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 anliegen. Das Werkstück-Bündel 11 bildet dann zusammen mit dem Ausgangs-Bündel-Mantel 8 einen mit 21 bezeichneten Ausgangs-Leiter. Der Durchmesser oder - genauer gesagt - Aussendurch-

35

messer des Ausgangs-Leiters beträgt vorzugsweise mindestens 20 mm und zum Beispiel 40 mm bis 120 mm.

5        Der Ausgangs-Leiter 21 wird nun in mehreren Schritten durch plastisches Verformen umgeformt, d. h. verlängert. Dabei wird die Querschnittsfläche des Leiters sukzessive verkleinert, wobei die in der Fig. 3 ersichtlichen, im Ausgangs-Bündel-Mantel 8 vorhandenen, leeren, d. h. nur Luft enthaltenden Innenraumbereiche verschwinden.

10        Der eine zylindrische Aussenfläche aufweisende Ausgangs-Leiter 21 wird zum Beispiel zuerst durch Strangpressen und/oder Hämmern und/oder Ziehen zu einem drahtförmigen, d. h. im Querschnitt immer noch ungefähr der genau kreisförmigen Zwischen-Leiter umgeformt. Dieser Zwischen-Leiter wird  
15        eventuell noch um seine Längsachse verdreht, so dass die ursprünglich durch die Werkstücke 1 gebildeten Leiterteile und deren Kerne verdrillt werden. Der gerade, zueinander parallele oder verdrillte Kerne aufweisende Zwischen-Leiter  
20        wird nun in mehreren Walzdurchgängen gewalzt und zu einem länglichen, bandförmigen Leiter umgeformt. Die zuerst durch Strangpressen erfolgende Umformung des Ausgangs-Leiters 1 erfolgt dann zum Beispiel durch Warmverformung, wobei die Temperatur beim Warmverformen deutlich weniger als 800° C  
25        beträgt. Die restlichen Umformungsschritte können dann zum Beispiel durch Kaltverformungen, d. h. bei normaler Raumtemperatur erfolgen. Eventuell kann man jedoch den Leiter mindestens beim letzten Walzdurchgang oder bei den letzten Walzdurchgängen oder sogar bei allen Walzdurchgängen durch  
30        Warmverformen bei einer zum Beispiel 500° C bis 800° C betragenden Temperatur umformen. Der Leiter kann bei einer allfälligen, beim Walzen stattfindenden Warmverformung zum Beispiel durch gleichzeitig mit ihm zwischen den Walzen hindurch bewegte, metallische Schutzfolien gegen einen  
35        direkten Kontakt mit den Walzen geschützt werden. Für weitere

Einzelheiten zu diesem Verfahren sei auf die schon in der Einleitung zitierte DE-A-44 21 163 verwiesen.

Der Leiter wird zwischen aufeinanderfolgenden Umform-  
5 schritten und/oder nach der Beendigung der Umformung  
mindestens einer Wärmebehandlung - d. h. Reaktionsglühung - in  
Sauerstoff enthaltender Umgebung unterzogen. Dabei wird  
insbesondere zwischen den vorletzten und dem letzten  
Walzdurchgang eine solche Wärmebehandlung durchgeführt.  
10 Vorzugsweise findet jedoch bereits vor dem vorletzten  
Walzdurchgang sowie nach dem letzten Walzdurchgang noch  
mindestens je eine Wärmebehandlung statt.

Bei diesen Wärmebehandlungen wird das Material der Kerne  
15 des Leiters in an sich bekannter Weise mindestens zu einem  
grossen Teil und beispielsweise praktisch vollständig in die  
Phase Bi(2223) umgewandelt. Bei den Wärmebehandlungen findet  
auch ein Gasaustausch, insbesondere ein Sauerstoffaustausch  
statt, bei welchem die Kerne durch die mindestens zum Teil aus  
20 Silber bestehenden Mäntel und durch die Hüllen hindurch Gas,  
insbesondere Sauerstoff abgegeben und/oder aufnehmen. Ferner  
wird das ursprünglich in den Hüllen vorhandene Kupfer und/oder  
sonstige Metall mindestens teilweise und vorzugsweise  
mindestens zum grössten Teil oder vollständig oxidiert.  
25 Dagegen wird das in den Mänteln vorhandene Silber nicht  
oxidiert und bleibt also als Silber erhalten.

Der Ausgangs-Kern 3, die Ausgangs-Mäntel 4, 6 und die  
Ausgangs-Hülle 5 der ursprünglich zylindrischen Werkstücke 1  
30 werden bei der Umformung der letzteren in sechseckförmige  
Werkstücke und bei der anschliessenden Umformung des Ausgangs-  
Leiters 21 zum Beispiel mindestens 100-mal verlängert. Die  
Querschnittsflächen der Werkstücke 1 werden dabei um einen  
Faktor verkleinert, der ungefähr gleich dem Quadrat des  
35 Verlängerungsfaktors ist. Im übrigen können die beim Umformen  
aus den mit Abschlusselementen oder durch Zusammenquetschen

verschlossenen Endabschnitten der inneren Ausgangs-Mäntel 4 gebildeten Endabschnitte des Leiters abgeschnitten werden.

Der durch das beschriebene Verfahren hergestellte, in der  
5 Fig. 4 ersichtliche, fertige, längliche Leiter ist gleich wie  
der in der Fig. 3 gezeichnete Ausgangs-Leiter mit 21  
bezeichnet. Ferner sind auch die Kerne, inneren Mäntel,  
Hüllen, äusseren Mäntel sowie der Bündel-Mantel des fertigen  
Leiters in der Fig. 4 mit den gleichen Nummern bezeichnet wie  
10 die entsprechenden Ausgangs-Teile in der Fig. 3.

Der in der Fig. 4 ersichtliche, fertige Leiter 21 ist  
bandförmig, im Querschnitt ungefähr rechteckförmig und hat  
zwei einander abgewandte, breitere, im wesentlichen ebene  
15 sowie zueinander parallele Flächen 21a und zwei einander  
abgewandte schmälere eventuell ebenfalls mindestens zum Teil  
ebene und/oder mindestens zum Teil konvex gebogene Flächen  
21b. Die aus den Ausgangs-Kernen 3 entstandenen Kerne 3 des  
fertigen Leiters sind bei ausreichend tiefen Temperaturen  
20 supraleitend. Jeder Kern 3 des fertigen Leiters ist im  
Querschnitt von einem elektrisch leitenden Mantel 4 umschlos-  
sen. Jeder Mantel 4 des fertigen Leiters ist im Querschnitt  
von einer elektrisch isolierenden, sauerstoffdurchlässigen,  
mindestens zum grössten Teil aus Kupferoxid und/oder  
25 mindestens einem anderen Metalloxid bestehenden Hülle 5  
umhüllt. Die äusseren Mäntel und der Bündel-Mantel 8 wurden  
bei den verschiedenen Umformungsschritten und den dabei  
erfolgten Umkristallisierungen zumindest weitgehend derart  
miteinander verbunden, dass sie beim fertigen Leiter praktisch  
30 zusammenhängen und eine in der Fig. 4 mit 29 bezeichnete,  
elektrisch leitende Matrix bilden. Die Umrisse der äusseren  
Mäntel 6 wurden in der Fig. 4 daher nur mit strichpunktierten  
Linien angedeutet. Die Kerne 3 wurden in der Fig. 4 als  
Rechtecke gezeichnet, deren breitere Seiten parallel zu den  
35 breiteren Flächen 21a des bandförmigen Leiters 21 sind. Es ist  
jedoch anzumerken, dass die Kerne 3 in Wirklichkeit in einer

Endansicht und im Querschnitt unregelmässigere, von Rechtecken abweichende Formen haben. Entsprechendes gilt für die Mäntel 4 sowie 6 und die Hüllen 5.

- 5 Die Breite, d. h. die grössere, parallel zu den ebenen Abschnitten der breiteren Flächen 21a gemessene Querschnitts-  
abmessung des fertigen Leiters 21 beträgt vorzugsweise  
mindestens 1 mm und zum Beispiel 2 mm bis 10 mm. Die  
rechtwinklig zur Breite gemessene Dicke des Leiters 21 beträgt  
10 vorzugsweise höchstens 30% sowie zum Beispiel ungefähr 5% bis  
20% der Breite zum Beispiel 0,1 mm bis 0,5 mm.

- 15 Die Breiten, d.h. die parallel zu den breiteren Flächen 21a des fertigen Leiters 21 gemessenen, grösseren Querschnitts-  
abmessungen der Kerne 3 betragen zum Beispiel ungefähr 30  $\mu\text{m}$   
bis 150  $\mu\text{m}$ . Die Dicken, d.h. die rechtwinklig zu den Flächen 21a  
gemessenen, kleineren Querschnittsabmessungen der Kerne  
liegen zum Beispiel im Bereich von 5  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$ . Die inneren  
Mäntel 24 haben zum Beispiel Dicken von einigen Mikrometern.  
20 Die Dicken der isolierenden Hüllen liegen zum Beispiel im  
Bereich von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$ .

- Man kann aus dem fertigen Leiter 21 dann zum Beispiel eine  
Wicklung für einen Transformator wickeln.

- 25 Der in der Fig. 5 ersichtliche, längliche, bandförmige  
Leiter 31 besitzt mehrere, bei der Verwendung des Leiters  
supraleitende Kerne 33. Jeder Kern 33 ist im Querschnitt von  
einem elektrisch leitenden Mantel 34 umschlossen, der im  
30 Querschnitt seinerseits von einer elektrisch isolierenden  
Hülle 35 umhüllt ist. Der Leiter 31 besitzt ferner einen  
Bündel-Mantel 38, der das Bündel der Kerne 33 und der diesen  
zugeordneten Mäntel 34 sowie Hüllen 35 umschliesst. Der Leiter  
31 besitzt keine den äusseren Mänteln 6 des Leiters 21  
35 entsprechenden, äusseren Mäntel, so dass beim Leiter 31

verschiedenen Kernen 33 zugeordnete Hüllen 35 aneinander anstossen.

5 Die Leiter und das Verfahren für ihre Herstellung können  
noch auf andere Arten geändert werden. Man kann zum Beispiel  
beim Umformen eines Ausgangs-Leiters zu einem fertigen Leiter  
das Walzen durch Ziehen ersetzen, so dass der fertige Leiter,  
rundlich und im Querschnitt zum Beispiel ungefähr oder genau  
kreisförmig ist oder zum Beispiel ungefähr ein regelmässiges  
10 Sechseck bildet.

15

20

25

30

35

PATENTANSPRÜCHE

- 5           1. Elektrischer Leiter mit mindestens zwei länglichen, supraleitenden Kernen (3, 33), von denen jeder im Querschnitt von einem elektrisch leitenden Mantel (4, 34) umschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Mantel (4, 34) im Querschnitt von einer mindestens ein Metalloxid aufweisenden  
10       Hülle (5, 35) umhüllt ist, deren spezifischer elektrischer Widerstand grösser als derjenige des Mantels (4, 34) ist.
2. Leiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Kern (3, 33) eine Metalloxid-Phase und jeder Mantel (4,  
15       34) Silber aufweist, wobei die Kerne (3, 33) zum Beispiel Oxide von Wismuth, Strontium, Calcium und Kupfer oder Oxide von Thallium, Strontium, Calcium und Kupfer oder Oxide von Yttrium, Barium und Kupfer oder Oxide von Quecksilber, Barium und Kupfer aufweisen und wobei die Mäntel (4, 34) zum Beispiel  
20       mindestens eine Schicht aus reinem Silber und/oder mindestens eine Schicht aus einer Silber-Legierung und/oder mindestens eine Schicht aus einem Silber-Komposit aufweisen.
3. Leiter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass jede Hülle (5, 35) sauerstoffdurchlässig und mindestens  
25       zum grössten Teil aus mindestens einem Oxid von einem ursprünglich duktilen, metallischen Material gebildet ist, wobei dieses metallische Material zum Beispiel derart duktil ist, dass die Querschnittsfläche einer mindestens zum grössten  
30       Teil aus dem metallischen Material bestehenden Hülle (5, 35) durch plastisches Umformen mindestens 10-mal verkleinert werden kann, ohne dass die Hülle (5, 35) bricht.
4. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
35       gekennzeichnet, dass die Hülle (5, 35) mindestens ein Oxid von mindestens einem der Metalle Kupfer, Aluminium, Nickel, Eisen,

Magnesium, Titan, Zirkon, Calcium, Zinn, Niob, Vanadium, Tantal, Hafnium aufweist.

5           5. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hüllen (5, 35) ausschliesslich aus mindestens einem Oxid von mindestens einem der Metalle Kupfer, Aluminium, Nickel, Eisen, Magnesium, Titan, Zirkon, Calcium, Zinn, Niob, Vanadium, Tantal, Hafnium oder aus einem Gemisch von mindestens einem dieser Oxide und mindestens einem dieser  
10       Metalle bestehen.

          6. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hüllen (5, 35) mindestens im wesentlichen ausschliesslich aus mindestens einem Metalloxid  
15       oder aus mehreren Metalloxiden bestehen.

          7. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Hüllen (5, 35) porös und sauerstoffdurchlässig sind.  
20

          8. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einige der Kerne (3, 33) texturiert sind, so dass im gleichen Kern (3, 33) vorhandene plättchenförmige Kristallite mindestens zum Teil ungefähr,  
25       parallel zueinander und zur Längsrichtung des Kerns (3, 33) sind.

          9. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Querschnittabmessung  
30       jedes Kerns höchstens 50  $\mu\text{m}$  und vorzugsweise höchstens 30  $\mu\text{m}$  beträgt.

          10. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass alle Kerne (3, 33), Mäntel (4, 34) und  
35       Hüllen (5, 35) zusammen einen Monolith bilden.



11. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kerne (3, 33) und die diese im Querschnitt umschliessenden Mäntel (5, 35) sowie Hüllen (6, 36) verdreht sind.

5

12. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der spezifische elektrische Widerstand der Hüllen (5, 35) mindestens 10-mal, vorzugsweise mindestens 100-mal und zum Beispiel mindestens 1000-mal grösser ist als derjenige der von den Hüllen umschlossenen Mäntel (4, 34).

10

13. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrische Widerstand jeder Hülle (5, 35) in einer quer zur Längsrichtung des von ihr umschlossenen Kerns (3, 33) verlaufenden Richtung mindestens 10-mal, mindestens 100-mal und noch besser mindestens 1000-mal grösser ist als der in der gleichen Richtung gemessene elektrische Widerstand des von der betreffenden Hülle umschlossenen Mantels (4, 34).

15

20

14. Leiter nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmeleitzahl der Hüllen (5, 35) bei einer absoluten Temperatur von 77 K mindestens 0,5 W/cm Celsius-Grad und vorzugsweise mindestens 1 W/cm Celsius-Grad ist.

25

15. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Leiters (21, 31) mit mindestens zwei länglichen, supraleitenden Kernen (3, 33), von denen jeder im Querschnitt von einem elektrisch leitenden Mantel (4, 34) umschlossen ist, wobei zur Bildung jedes Kerns (3, 33) des Leiters (21, 31) ein Werkstück (1) mit einem im Querschnitt von einem Mantel (4, 34) umschlossenen Kern (3) gebildet wird und die Werkstücke (1) gemeinsam durch plastisches Verformen verlängert und mindestens einer Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen werden, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Mantel (4, 34) vor

30

35

dem gemeinsamen Verformen der Werkstücke (1) im Querschnitt mit einer mindestens ein Metall aufweisenden Hülle (5, 35) umhüllt wird und dass das bzw. mindestens ein in der Hülle (5, 35) vorhandenes Metall bei der Wärmebehandlung mindestens zum  
5 Teil oxidiert wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass jede Hülle (5, 35) vor dem Oxidieren des bzw. mindestens eines in ihr vorhandenen Metalls duktil ist, so dass ihre Querschnitts-  
10 fläche zum Beispiel durch plastisches Verformen mindestens 10-mal verkleinert werden kann, ohne dass die Hülle (5, 35) bricht.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass jede Hülle (5, 35) vor dem Oxidieren des bzw.  
15 mindestens eines in ihr vorhandenen Metalls mindestens eines der Metalle Kupfer, Aluminium, Nickel, Eisen, Magnesium, Titan, Zirkon, Calcium, Zinn, Niob, Vanadium, Tantal, Hafnium aufweist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle (5, 35) vor dem Oxidieren ausschliesslich aus mindestens einem der Metalle Kupfer,  
20 Aluminium, Nickel, Eisen, Magnesium, Titan, Zirkon, Calcium, Zinn, Niob, Vanadium, Tantal, Hafnium besteht.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die ursprünglich in den Werkstücken (1) vorhandenen Kerne (3, 33) Metallverbindungen aufweisen, die  
30 bei der Wärmebehandlung bzw. den Wärmebehandlungen in eine supraleitende Metalloxid-Phase umgewandelt werden, dass die Hülle (5, 35) mindestens bei den Wärmebehandlungen für Sauerstoff durchlässig ist und dass die Mäntel (4, 34) Silber aufweisen, wobei die Mäntel (4, 34) des fertigen Leiters (21,  
35 31) zum Beispiel mindestens eine Schicht reines Silber und/oder mindestens eine Schicht einer Silber-Legierung

und/oder mindestens eine Schicht eines Silber-Komposits aufweisen.

5 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der Hüllen (5, 35) mindestens ein Metall elektrolytisch abgeschieden und an den Mänteln (4, 34) angelagert und/oder auf die Mäntel (4, 34) aufgedampft und/oder aufgesprüht wird und/oder ein Band um die Mäntel (4, 10 34) gewickelt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die bzw. mindestens eine Wärmebehandlung in einem sauerstoffhaltigen Gas erfolgt, dessen Druck mindestens 0,5 MPa und vorzugsweise mindestens 10 MPa beträgt, 15 wobei der Partialdruck des im Gas vorhandenen Sauerstoffs vorzugsweise höchstens 50 kPa beträgt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstücke (1) vor der bzw. von der 20 letzten Wärmebehandlung und zum Beispiel vor allen Wärmebehandlungen miteinander verdreht werden.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle (5) bei dessen Bildung jedes 25 Werkstück (1) Werkstücke (1) im Querschnitt mit einem Silber aufweisenden, äusseren Mantel (6) umschlossen wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstücke (1) beim gemeinsamen Ver- 30 formen in mehreren Verformungsschritten verformt werden, dass die bzw. mindestens eine Wärmebehandlung bei einer mindestens 790° C betragenden Temperatur zwischen verschiedenen Verformungs-Schritten und/oder nach diesen durchgeführt wird und dass die Dauer der Wärmebehandlung bzw. die gesamte Dauer 35 der Wärmebehandlungen mindestens 50 Stunden und vorzugsweise mindestens 100 Stunden beträgt, wobei die gemeinsame

Verformung der Werkstücke (1) vorzugsweise eine Umformung durch Walzen umfasst.

5 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass im wesentlichen alles ursprünglich in den Hüllen (5, 35) vorhandene Metall oxidiert wird.

10

15

20

25

30

35

Fig. 1

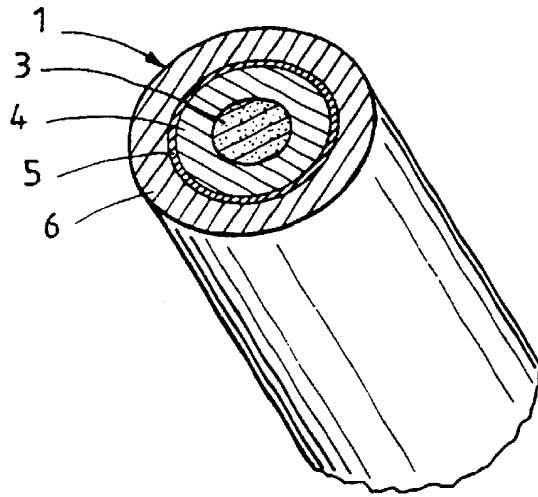


Fig. 2

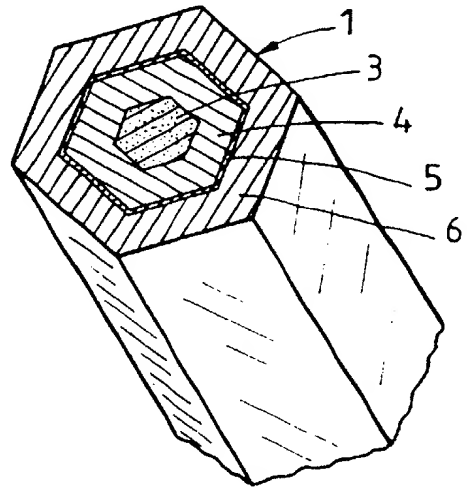
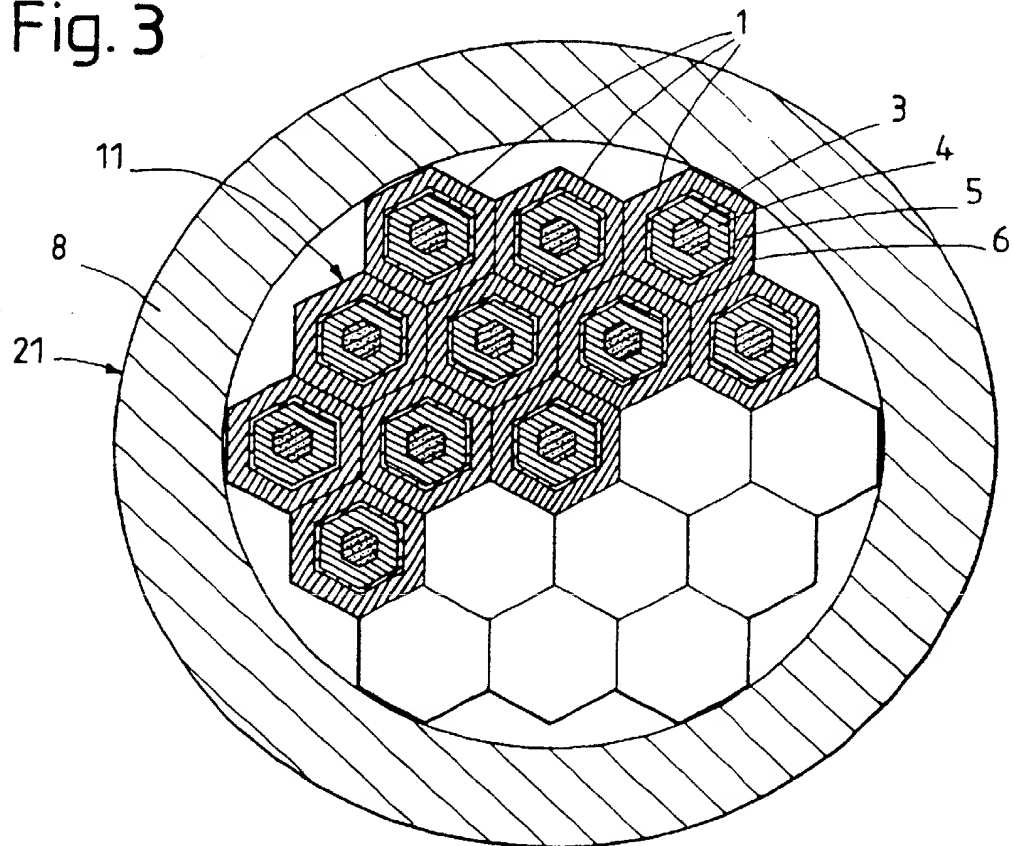


Fig. 3



2/2

Fig. 4

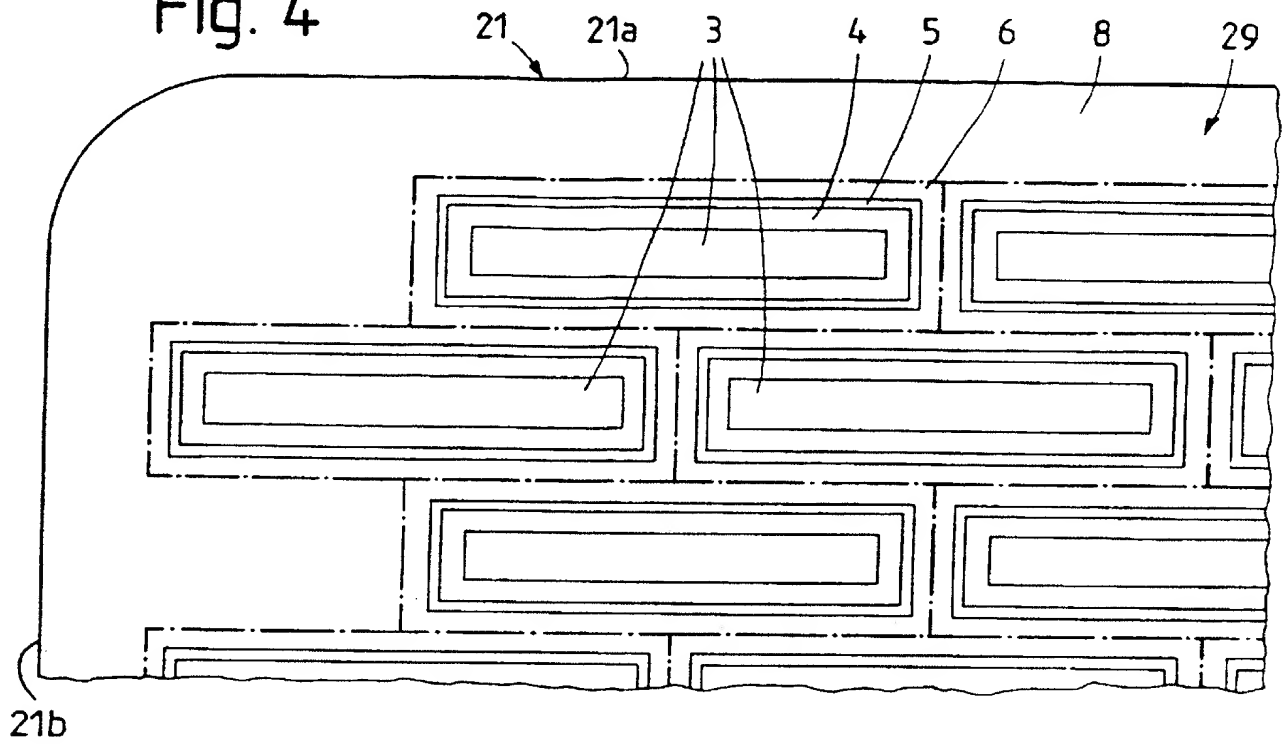
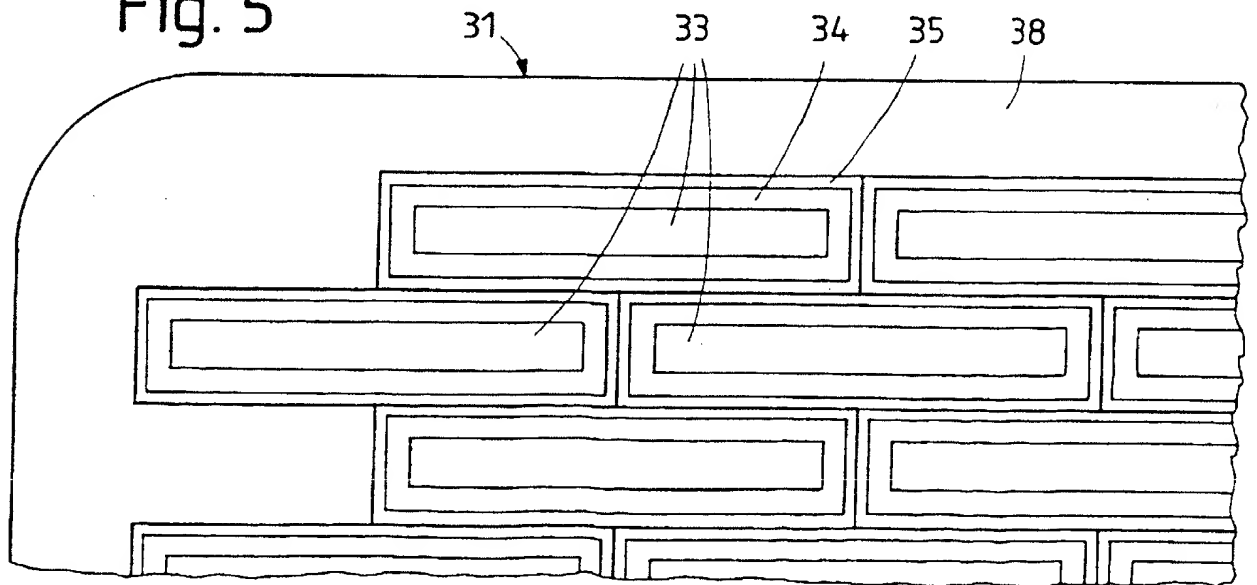


Fig. 5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter    nal Application No  
PCT/CH 96/00101

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6    H01L39/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6    H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 412 527 (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 13 February 1991 cited in the application see page 3, line 2 - page 4, line 24; figure 4	1,12
A	EP,A,0 358 779 (MITSUBISHI METAL CORP) 21 March 1990 see abstract; claim 1; figure 2	1,12
A	WO,A,89 06053 (SIEMENS AG) 29 June 1989 see abstract; claim 1; figure 1	1,12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 1996

Date of mailing of the international search report

16. 07. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Pelsters, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/CH 96/00101

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0412527	13-02-91	JP-A- 3071516	27-03-91
		JP-A- 3102717	30-04-91
		DE-D- 69026659	30-05-96
		US-A- 5296456	22-03-94
EP-A-0358779	21-03-90	JP-A- 1220307	04-09-89
		JP-A- 1220308	04-09-89
		DE-T- 68905980	28-10-93
		WO-A- 8908317	08-09-89
		US-A- 5068219	26-11-91
WO-A-8906053	29-06-89	DE-A- 3867848	27-02-92
		EP-A,B 0396581	14-11-90
		JP-T- 3501665	11-04-91
		US-A- 5100867	31-03-92



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 96/00101

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 H01L39/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 412 527 (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 13.Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 2 - Seite 4, Zeile 24; Abbildung 4 ---	1,12
A	EP,A,0 358 779 (MITSUBISHI METAL CORP) 21.März 1990 siehe Zusammenfassung; Anspruch 1; Abbildung 2 ---	1,12
A	WO,A,89 06053 (SIEMENS AG) 29.Juni 1989 siehe Zusammenfassung; Anspruch 1; Abbildung 1 -----	1,12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27.Juni 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16.07.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pelsters, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 96/00101

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0412527	13-02-91	JP-A- 3071516	27-03-91
		JP-A- 3102717	30-04-91
		DE-D- 69026659	30-05-96
		US-A- 5296456	22-03-94
-----			
EP-A-0358779	21-03-90	JP-A- 1220307	04-09-89
		JP-A- 1220308	04-09-89
		DE-T- 68905980	28-10-93
		WO-A- 8908317	08-09-89
		US-A- 5068219	26-11-91
-----			
WO-A-8906053	29-06-89	DE-A- 3867848	27-02-92
		EP-A,B 0396581	14-11-90
		JP-T- 3501665	11-04-91
		US-A- 5100867	31-03-92